بسم الله الرحمن الرحيم

وزارت علوم تحقیقات و فناوری
دانشگاه دامغان

برازش داده‌ها در علم شیمی

با روش کمترین مربعات

نوشته‌ی: پیتر گانس

مترجمین: دکتر نیما قلعه و دکتر داود عاجلو

ویراستار: دکتر جواد قاسمیان

سرشناسه: گانز، پیتر، Gans, Peter
عنوان و نام پدیدآور: برازش داده‌ها در علم شیمی با روش کمترین مربعات/ نوشته‌ی پیتر گانس؛ مترجمین نیما قلعه و داود عاجلو؛ ویراستار جواد قاسمیان.
مشخصات نشر: دامغان: دانشگاه دامغان، ۱۳۹۱.
مشخصات ظاهری: ۳۳۰ص.: مصور، جدول، نمودار.
شابک: ۸-۲-۹۳۰۲۶-۶۰۰-۹۷۸
وضعیت فهرست نویسی: فیپا
یادداشت: عنوان اصلی Data fitting in the chemical sciences by the method of least squares, 1992.
یادداشت: واژه‌نامه.
یادداشت: کتابنامه: ص. ۳۲۵.
موضوع: کمترین مربعات
موضوع: برازش منحنی
شناسه افزوده: قلعه، نیما، ۱۳۵۱ - ، مترجم
شناسه افزوده: عاجلو، داوود، ۱۳۴۵ - ، مترجم
شناسه افزوده: قاسمیان، جواد، ۱۳۵۵- ، ویراستار
شناسه افزوده: دانشگاه دامغان
رده بندی کنگره: ۱۳۹۱ ۴ب۲گ/QA۲۷۵
رده بندی دیویی: ۴۲/۵۱۱
شماره کتابشناسی ملی: ۲۸۳۸۹۰۳

انتشارات دانشگاه دامغان

عنوان کتاب: برازش داده‌ها در علم شیمی با روش کمترین مربعات

.....

مترجمین: دکتر نیما قلعه و دکتر داود عاجلو

ویراستار: دکتر جواد قاسمیان.

نوبت چاپ: اول – ۱۳۹۱

چاپ: نفیس سمنان

شمارگان: ۳۰۰ جلد

قیمت: ۸۰۰۰۰ ریال

شابک: ۸-۲-۹۳۰۲۶-۶۰۰-۹۷۸

.....

حق چاپ محفوظ و متعلق به انتشارات دانشگاه دامغان می باشد.

تلفن: ۰۲۳۲-۵۲۴۷۱۴۵

فهرست مطالب

بخش اول پیشگفتار و عناوین اصلی **۹**

۱ مقدمه **۱۵**

۲ خطاهای مشاهداتی **۲۷**
۲-۱ . . . . . ۲۷
۲-۱-۱ خطاهای ابزاری و تصادفی ۲۷
۲-۱-۲ منابع خطا ۲۸
۲-۱-۳ دقت و صحت ۲۹
۲-۱-۴ تخمین خطای تجربی تصادفی ۳۰
۲-۲ . . . . . ۳۲
۲-۲-۱ انتشار خطاها در ترکیب‌های خطی ۳۲
۲-۲-۲ انتشار خطاها در ترکیب‌های غیرخطی ۳۴
۲-۲-۳ برخی فرمول‌های استاندارد انتشار خطا ۳۵
۲-۲-۴ خطاها و طرح آزمایش ۳۵

۳ حداقل مربعات خطی **۳۹**
۳-۱ تابع هدف ۳۹
۳-۲ . . . . . ۴۲
۳-۲-۱ روش معادلات نرمال تک وزنی ۴۲
۳-۲-۲ روش عمومی در حالت تک وزنی ۴۶
۳-۳ . . . . . ۴۸
۳-۳-۱ روش معادلات نرمال وزنی ۴۸
۳-۳-۲ به‌کارگیری یک ماتریس وزن تجزیه شده ۵۰

۳-۴ . . . . . ۵۱
۳-۴-۱ روش حداقل مربعات دقیق ۵۱
۳-۴-۲ محاسبه ماتریس واریانس-کواریانس ۵۶
۳-۴-۳ ماتریس واریانس-کواریانس تعمیم‌یافته ۶۰
۳-۴-۴ حداقل مربعات آزاد پارامتر ۶۴
۳-۵ . . . . . ۶۵
۳-۵-۱ حل معادلات نرمال ۶۵
۳-۵-۲ روش کلی برای حل معادلات نرمال ۶۷
۳-۶ . . . . . ۷۰
۳-۶-۱ انحراف معیار و ضرایب همبستگی پارامتری ۷۰
۳-۶-۲ خطاهای ترکیبات پارامترها ۷۳
۳-۷ تعبیر هندسی دستگاه حداقل مربعات خطی ۷۳
۳-۸ . . . . . ۸۰
۳-۸-۱ روش تجزیه متعامد ۸۰
۳-۸-۱-۱ ذخیره‌سازی ۸۳
۳-۸-۱-۲ سرعت ۸۳
۳-۸-۱-۳ همگرایی ۸۳
۳-۸-۲ تجزیه تک مقدار ۸۴
۳-۸-۳ کاربردهای دیگر ۸۶

۴ حداقل مربعات غیرخطی **۸۷**
۴-۱ تخمین خطی برای دستگاه غیرخطی ۸۷
۴-۲ تخمین پارامترها ۸۹
۴-۳ شبیه‌سازی ۹۲
۴-۴ کمینه‌های چندگانه ۹۷
۴-۵ . . . . . ۱۰۴
۴-۵-۱ پالایش غیرخطی ۱۰۴
۴-۵-۲ برش نمو ۱۰۶
۴-۵-۳ دوران (پارامتر مارکوارت) ۱۰۶
۴-۵-۳-۱ محاسبه مقدار قطع، λ_c ۱۰۹
۴-۵-۳-۲ راهبرد افزایش یا کاهش λ ۱۱۰
۴-۶ معیار همگرایی و شکست در رسیدن به همگرایی ۱۱۱

۴-۷ . . . . . ۱۱۴
۴-۷-۱ روش نیوتن ۱۱۴
۴-۷-۲ روش دیویدون - فلچر - پاول (DFP) ۱۱۶
۴-۸ . . . . . ۱۱۷
۴-۸-۱ روش‌های بدون مشتق ۱۱۷
۴-۸-۲ روشهای گرادیان ۱۱۷
۴-۸-۳ روش‌های جستجوی مستقیم ۱۱۸

۵ فرمول‌بندی و انتخاب مدل‌ها ۱۲۱
۵-۱ مدل‌های تجربی و نظری ۱۲۱
۵-۲ . . . . . ۱۲۳
۵-۲-۱ قیدهای برابری ۱۲۳
۵-۲-۲ قیدهای نابرابری ۱۲۵
۵-۲-۳ روش مشاهده محمول ۱۲۷
۵-۳ کنترل کیفیت داده‌ها ۱۲۸
۵-۳-۱ CAT در مقابل DOG ۱۳۵
۵-۳-۲ CAT یا DOG در مقابل هموارسازی ۱۳۵
۵-۴ اعداد پرت ۱۳۶

۶ معیارهای گزینش مدل ۱۳۹
۶-۱ احتمال و خطای تجربی ۱۳۹
۶-۲ F، χ^2، t و سایر توزیع‌ها ۱۴۴
۶-۳ محاسبه توابع توزیع ۱۴۶
۶-۴ . . . . . ۱۴۷
۶-۴-۱ احتمال و مانده‌ها ۱۴۷
۶-۴-۲ احتمال و مقادیر محاسبه شده ۱۵۱
۶-۵ احتمال و پارامترها ۱۵۲
۶-۶ . . . . . ۱۵۵
۶-۶-۱ آزمون فرضیه ۱۵۵
۶-۶-۲ حدود اطمینان ۱۵۸
۶-۷ . . . . . ۱۵۹
۶-۷-۱ معیارهای پذیرش یک مدل ۱۵۹
۶-۷-۱-۱ مجموع مربعات مانده‌ها ۱۶۰

۶-۷-۱-۲ توزیع مانده‌ها ۱۶۱
۶-۷-۱-۳ مقادیر پارامتر و انحراف معیارها ۱۶۳
۶-۷-۱-۴ خلاصه ۱۶۳
۶-۷-۲ معیارهای گزینش مدل ۱۶۴
۶-۸ یک مثال: آنالیز آلومینیوم در مقادیر کم ۱۶۶

۷ چندجمله‌ای‌ها **۱۷۱**
۷-۱ مقدمه ۱۷۱
۷-۲ حل مستقیم ۱۷۲
۷-۳ . . . . . ۱۷۴
۷-۳-۱ چندجمله‌ای متعامد ۱۷۴
۷-۳-۲ نقاط داده با فاصله یکسان ۱۷۷
۷-۴ . . . . . ۱۸۰
۷-۴-۱ هموارسازی، مشتق‌گیری و انتگرال‌گیری به‌وسیله پیچش ۱۸۰
۷-۴-۲ عبارت‌های جبری برای ضرایب پیچش ۱۸۵
۷-۴-۳ هموارسازی - انتخاب بهترین تابع پیچش ۱۸۷
۷-۴-۴ مشتق‌گیری عددی ۱۹۲
۷-۴-۵ هموارسازی و مشتق‌گیری تکراری ۱۹۵
۷-۴-۶ اثر پیچش بر همبستگی ۱۹۹
۷-۴-۷ تعیین مکان دقیق بیشینه‌ها، کمینه‌ها و نقاط عطف ۲۰۱
۷-۴-۸ انتگرال‌گیری ۲۰۳
۷-۵ . . . . . ۲۰۵
۷-۵-۱ برازش یک سهمی ۲۰۵
۷-۵-۲ وارون مستقیم ماتریس معادلات نرمال و ضرب کردن آن‌ها ۲۰۵
۷-۵-۳ کاهش مرتبه ۲۰۶
۷-۵-۴ استفاده از چندجمله‌ای متعامد ۲۰۷
۷-۶ . . . . . ۲۰۸
۷-۶-۱ خط راست ۲۰۸
۷-۶-۲ آماره‌ها ۲۱۵
۷-۶-۳ خط راست عبوری از مبدأ ۲۱۵
۷-۶-۴ تبدیل به مدل‌های خطی ۲۱۶

۸ توابع برازش ۲۱۹
۸-۱ توابع اسپلاین ۲۱۹
۸-۲ . . . . . ۲۲۵
۸-۲-۱ توابع نمایی ۲۲۵
۸-۲-۲ نمایی‌هایی چندگانه ۲۲۷
۸-۳ . . . . . ۲۲۹
۸-۳-۱ توابع گاوسی و لورنتزی و توابع مرتبط ۲۲۹
۸-۳-۲ برازش نوارهای منفرد ۲۲۹
۸-۳-۳ تجزیه نوار چندگانه ۲۳۱
۸-۳-۴ توابع خط مبنا ۲۳۵
۸-۳-۵ مشکل همپوشانی نوار ۲۳۵
۸-۴ توابع مثلثاتی (تحلیل همساز) ۲۳۷
۸-۵ برازش رویه‌ها ۲۳۸
۸-۶ توابع به‌دست آمده از نتایج تجربی ۲۴۱

۹ فنون تبدیل فوریه ۲۴۵
۹-۱ مقدمه ۲۴۵
۹-۲ خواص جبری تبدیل فوریه ۲۴۸
۹-۲-۱ توابع زوج ۲۴۸
۹-۲-۲ خاصیت خطی ۲۴۹
۹-۲-۳ ضرب کردن در یک ثابت ۲۴۹
۹-۲-۴ تغییر مقیاس متغیر ۲۵۰
۹-۲-۵ جابه‌جایی ۲۵۰
۹-۲-۶ مشتق‌گیری ۲۵۰
۹-۲-۷ ضرب ۲۵۰
۹-۳ پیچش و همبستگی متقاطع ۲۵۱
۹-۴ برخی ویژگی‌های تبدیل فوریه ۲۵۵
۹-۵ هموارسازی بازنگری شده ۲۶۰
۹-۶ تبدیل‌های فوریه عددی ۲۶۴
۹-۷ واپیچش ۲۶۴

۱۰ تیتراسیون‌های پتانسیومتری ۲۶۷
۱۰-۱ توسعه‌ی تاریخی ۲۶۷
۱۰-۲ SUPERQUAD- یک برنامه عام برای محاسبه‌ی ثابت تعادل ۲۷۳
۱۰-۲-۱ ورود داده‌ها ۲۷۴
۱۰-۲-۲ محاسبه‌ی وزن‌ها ۲۷۴
۱۰-۲-۳ یافتن غلظت‌های آزاد [M]، [L] و [H] ۲۷۶
۱۰-۲-۴ ثابت‌های تعادل منفی ۲۷۷
۱۰-۲-۵ پارامترهای خطرناک ۲۷۸
۱۰-۲-۶ انتخاب مدل ۲۷۹
۱۰-۲-۷ خطاهای سیستماتیک ۲۷۹

بخش دوم پیوست‌ها، واژه‌نامه و مراجع ۲۸۳

۱ واژنامه اصطلاحات آماری ۲۸۵

۲ جبر ماتریسی ۲۸۹

۳ برخی ویژگی‌های ماتریس معادلات نرمال ۲۹۷

۴ روشهای مشتق‌گیری جزئی ۲۹۹

۵ اثبات مقدار مورد انتظار جمع مربعات مانده‌ها ۳۰۳

۶ مقادیر مورد انتظار ۳۰۵

۷ برخی از ویژگی‌های توابع پیچش ۳۱۱

واژه‌نامه‌ی فارسی به انگلیسی ۳۱۵

واژه‌نامه‌ی انگلیسی به فارسی ۳۱۹

مراجع ۳۲۵

بخش اول

پیشگفتار و عناوین اصلی

مقدمه مترجمین

ریاضیات، منطق و زبان مشترک همه علوم است. به کمک ریاضیات می‌توان هرگونه تغییر کیفی را در علوم به صورت کمی درآورد و به آن معنا بخشید. ریاضیات، علوم را مقید می‌کند تا از قانون مشترکی پیروی کنند. این نظم و دقت در ریاضیات و شاخه‌های وابسته به آن، سرعت اختراعات و اکتشافات را افزایش می‌دهد. آنچنانکه ریاضیات مستقل از سایر رشته‌هاست، سایر رشته‌ها مستقل از ریاضیات نیستند. ریاضیات، خود تولید کننده است و از سایر علوم برای آزمون نظریات خود استفاده می‌کند. در این بین، آمار و احتمال، یکی از شاخه‌های ریاضی است که در رشته‌های دیگر کاربرد فراوان دارد. برازش داده‌ها و تحلیل خطاها بخشی از علم ریاضی و آمار به حساب می‌آید که با استفاده از آن می‌توان مدل‌های مناسبی را برای نتایج تجربی به‌دست آورد.

برازش داده‌ها در برخی از نرم افزارهای پیشرفته و حتی در ماشین حساب‌های مهندسی قابل انجام است. در یک ماشین حساب، برازش از نوع خطی و ساده است در حالی‌که در نرم‌افزار گرافیکی-آماری Microsoft Excell، کاربردها وسیعترند به‌طور مثال علاوه برمعادلات خطی می‌توان معادلات نمایی و لگاریتمی را نیز برازش کرد. نرم‌افزارهای دیگری از قبیل Microcal Origin و Table Curve از معادلات غیرخطی نیز استفاده می‌کنند. در بخش بهینه‌سازی در نرم‌افزار Hyperchem که یک نرم‌افزار پرکاربرد در شیمی است، از روش نیوتن و فلچر استفاده می‌شود که در این کتاب با جزئیات کامل توضیح داده شده است.

کتاب حاضر، روشهای آماری متنوعی را به همراه تحلیل‌های مرتبط با آن در حوزه برازش داده‌ها ارائه می‌نماید که کاربردهای فراوانی بخصوص در گرایش شیمی تجزیه دارند. نکته جالب در این کتاب، وجود معادلات بنیادی مورد نیاز برای برازش داده‌هاست که فرد می‌تواند با استفاده از آن‌ها و به همراه آگاهی اندکی از جبرخطی و ماتریس‌ها، خود به نوشتن برنامه‌های برازش بپردازد. این معادلات را می‌توان در نرم‌افزارهای تخصصی کار با ماتریس و معادلات ماتریسی مانند MATLAB نیز به‌کار برد.

در این کتاب، برازش‌های خطی و غیرخطی از نوع ساده و چندگانه که کاربردهای بیشماری در شیمی، فیزیک، زیست‌شناسی، علوم انسانی و فنی و مهندسی دارند با جزئیات کامل توضیح داده می‌شوند. در حوزه زیست‌شناسی، از این نوع برازش در بیوانفرماتیک، شبکه‌های عصبی، الگوریتم ژنتیک، طراحی دارو و مدل‌سازی ساختار ماکرومولکول استفاده می‌شود. در کاربرد دیگر و در شاخه‌ای از علوم طراحی دارو که QSAR[1] نام دارد، از ارتباط کمی ساختار و فعالیت می‌توان اطلاعات فراوانی به‌دست آورد و به عنوان مثال فعالیت زیستی ($\log IC_{50}$) ترکیبات دارویی را به ویژگی‌های مولکولی (وزن مولکولی، قطبیت، آبگریزی، آروماتیک بودن و غیره) ارتباط داد. در مورد ترکیبات شیمیایی، می‌توان با این برازش‌ها، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ترکیبات مانند نقطه ذوب، نقطه جوش، حلالیت، زمان بازداری در کروماتوگرافی را به کمک کمومتریکس، پیش‌بینی نمود.

[1] Quantitative Structure-Activity Relationship

در این کتاب با توابع برازش نمایی، گوسی، لگاریتمی، تبدیل فوریه و تفکیک طیف‌ها نیز آشنا می‌شویم. روش تبدیل فوریه نقش مهمی را در انواع طیف سنجی‌ها (مانند FT-NMR و FT-IR) ایفا می‌کند. با استفاده از روش‌های تفکیک طیف در شیمی می‌توان برای تجزیه مخلوط ترکیبات استفاده کرده و اگر چند ترکیب دارای همپوشانی طیفی باشند، می‌توان به کمک فرایند واپیچش، درصد هر ترکیب را تعیین نمود.

مطالب این کتاب، برای دانشجویان مقاطع مختلف شیمی، به‌ویژه در گرایش شیمی تجزیه می‌تواند مفید باشد. امید است ترجمه این کتاب، راه را برای آشنایی دانشجویان و محققین با جنبه‌های مختلف برازش داده‌ها هموارتر نماید.

در ترجمه این کتاب سعی شده است حتی الامکان عبارات به نحو صحیح و منطبق بر متن اصلی به زبان فارسی برگردان شود. بدیهی است این تلاش بدون اشکال نبوده و بسیار سپاسگزار خواهیم بود اگر خوانندگان محترم در مواجهه با این موارد، آن‌ها را منعکس نمایند تا در چاپ‌های بعدی درنظر گرفته شوند.

در پایان لازم است از زحمات آقای محمدجواد پورصالحی که زحمت حروف‌نگاری و صفحه‌آرایی، تنظیم متن و فرمول‌های ریاضی با نرم‌افزار *زیپرشین* (XƎPersian) و نیز اسکن و ویرایش شکل‌ها را برعهده داشته‌اند و بدون مساعدت ایشان، چاپ کتاب با کیفیت کنونی میسر نمی‌شد، تشکر ویژه نماییم. از جناب آقای دکتر جواد قاسمیان که با صرف وقت بسیار زحمت ویراستاری این کتاب را بر عهده داشته اند صمیمانه سپاسگزاریم. از معاونت محترم پژوهش و فناوری دانشگاه دامغان نیز که ما را در مراحل مختلف ارزیابی و چاپ کتاب یاری نمودند، تشکر و قدردانی می‌نماییم.

دکتر نیما قلعه و دکتر داود عاجلو
تیرماه ۱۳۹۱

پیشگفتار

به طور معمول، به عنوان یک دانش‌پیشه مجبوریم از جعبه‌های سیاهی در توصیف مسائل استفاده کنیم. جعبه سیاه، وسیله‌ای است که نمونه را در آن قرار می‌دهیم تا بتوانیم با روش‌های کم و بیش اسرارآمیز، یک ویژگی آن را اندازه‌گیری کنیم. اگر از آنچه که داخل جعبه سیاه رخ می‌دهد مطلع نباشیم نمی‌توان ادعا کرد که این اندازه‌گیری دقیقاً به چه معنی است. امروزه بسیاری از تجهیزات که ممکن است جعبه سیاه باشند یا نباشند به همراه جعبه سیاه دیگری به بازار می‌آیند که کامپیوتر نام دارد. در دهه ۱۹۸۰ ریزکامپیوترها جای خود را در محیط آزمایشگاه‌ها باز کردند، چه درون تجهیزات و چه خارج از آن. ریزکامپیوترها، هم تجهیزات آزمایشگاهی راکنترل و هم گزینه‌هایی را به منظور پردازش اندازه‌گیری‌ها ارائه می‌کنند. این کتاب به موضوعاتی می‌پردازد که داخل جعبه‌های سیاه رخ می دهند و پردازش داده‌های تجربی را برعهده دارند.

یکی از متداول‌ترین فرایندهایی که بر داده‌ها اعمال می‌شود، برازش کمترین مربعات است که روش توانمندی برای کاهش خطاها در اندازه‌گیری‌های تجربی است. فرایند مذکور در فصل ۱ معرفی شده و طبعیت خطاهای تجربی در فصل ۲ مورد بحث قرار می‌گیرد. نظریه عمومی فرایند کمترین مربعات در فصل‌های ۳، ۴ و ۵ ارائه و پس از آن یک آزمون اساسی برای اعتبارسنجی نتایج که در آن روش‌های آزمون آماری نیزمعرفی شده است، ارائه می‌گردد.

درنیمه دوم کتاب، نگاهی خواهیم داشت به راههایی که در آن، این نظریه در مسائل برازش داده‌های نوعی به‌کار می‌رود. در فصل ۷ برازش چندجمله‌ای‌ها ارائه می‌گردد که نه تنها شامل برازش مجموعه کاملی از برازش خط، سهمی و غیره می‌گردد بلکه روش‌های هموارسازی و مشتق‌گیری و برازش داده‌ها در توابع را نیز شامل می‌شود. توابعی که فصل ۸ آن‌ها را پوشش می‌دهد شامل توابع اسپلاین، توابع تک نمایی ساده و چندگانه لورنتزی و توابع مرتبط با آن، توابع مثلثاتی و توابع سطحی است.

فصل ۹ جمع‌بندی روش‌های تبدیل فوریه را که در برازش دادها به‌کار می‌روند ارائه می‌کند. این فصل به این علت اضافه شده است که روش‌های تبدیل فوریه در سازوکارهای کنونی جمع آوری داده‌ها اهمیت ویژه‌ای دارند.

فصل ۱۰ تاریخچه یک سیستم پیچیده خاص را که برای سال‌های متمادی با آن سروکار داشته‌ام ارائه می‌کند. گرچه این یک کاربرد خاص بشمار می‌رود، ولی مطالب پیشین را به یکدیگر متصل کرده و اطلاعات کافی برای ایده‌ای که در بخش نظری مطرح شد را فراهم می‌آورد. گر چه من اساساً از نقطه نظر ریاضی به موضوع، وارد شده‌ام ولی برای فهم اینکه چرا این دیدگاه را داشته‌ایم، ریاضی زیادی لازم نیست. بیشترین تأکید بر این موضوع است که چرا چنین روش‌های خاص را استفاده و نتایج را چگونه تفسیر می‌کنیم. ریاضی به‌کار رفته، کمی بیشتر از زبان مختصر و دقیقی است که در

توصیف روش‌شناسی تجربی به‌کار می‌رود و همگام با رویکرد، از زبان برنامه‌نویسی یا نرم افزارخاصی صحبت به میان نیاورده‌ام زیرا روش‌شناسی به سخت‌افزار یا نرم‌افزار وابسته نیست. امیدوارم که این رویکرد به کاربران یا خوانندگان کمک کند که خود بسته‌های نرم‌افزاری را که با آن کار می کنند را به‌طور اساسی ارزیابی کنند و یا سیستم کامپیوتری را تعبیه کنند که بر روی داده‌های خودشان کار کند.

پس موضوع اصلی این است که در جعبه سیاه چه می‌گذرد. سعی کرده‌ام تجربه‌ام را در خصوص موارد مختلفی که می‌تواند اشتباه باشد، چه قبل و بعد از پردازش داده‌ها و نیز ابهامات بسیاری که انتظار رفع ابهام را می‌کشند را، جمع‌بندی کنم. در واقع هدف من کمک به افرادی است که قرار است از دادها استفاده کنند نه آن‌ها را خراب کنند.

در اینجا مشخصاً باید از افرادی نام برده و از آن‌ها تشکرکنم. برنارد جیل، کسی که به همراه او فنون‌های تحلیل طیف‌های مادون قرمز و رامان در خلال تحقیقات‌مان برروی شیمی محلول‌ها را به‌دست آوریم. از لسلی پتی، در استفاده مشوقانه‌اش از داده‌های تیتراسیون پتانسیومتریک در مراحل توسعه و نگارش و MINIQUAD و SUPERQUAD.

ترمی وایتهد، به‌خاطر داده‌های تجربی بخش ۶-۸. دیوید بوئر برای خواندن فصل ۹ و همچنین خود را مدیون بسیاری از دانشجویان تحقیقاتی خود می‌دانم که مسائل برازش داده‌هایشان را در خلال ۲۰ سال گذشته با من در میان گذاشتند که این منجر به فهم مسائل واقعی زیادی که باید حل شوند، شد.

همه نمودارهای این کتاب توسط برنامه‌ای کامپیوتری موسوم به ارشمیدوس ۴۴۰ به زبان BBC BASIC V در ریزکامپیوترم نوشته شده است. از مارک ثورفتون-پت که از چاپگر لیزری‌اش جهت چاپ نمودارها استفاده کرد تشکر می‌کنم. نسخه چاپی بعضی از نمودارها در صورت تمایل می‌توانند به آدرس درخواست کننده ارسال شوند. همه دستورالعمل‌ها از طریق نوشتن برنامه‌های مرتبط، امتحان شده‌اند که این شامل برنامه بس‌هدفی کمترین مربعات نیز می‌شود. اما بهرحال لازم به ذکر است هراشکالی که در متن کتاب وجود دارد به‌خاطر شخص بنده است نه ناشی از ارشمیدوس!

فصل ۱

مقدمه

وقتی تعداد زیادی اندازه‌گیری از کمیتی را انجام می‌دهید، مقدارمیانگین برآورد بهتری نسبت به تک‌تک مقادیر اندازه‌گیری شده است. آیا تاکنون به اینکه ملاک درستی این برآورد چیست و چه محدودیت‌هایی دارد اندیشیده‌اید؟ وقتی تعداد زیادی اندازه‌گیری از یک کمیت جمع‌آوری می‌کنید، به‌طور معمول مقدار میانگین را بعنوان برآورد بهتری نسبت به تک‌تک مقادیر اندازه‌گیری شده برای متغیر مورد نظر در نظر می‌گیرید. در این سوال موضوعات بسیاری نهفته است که ابداً آن چیزی نیستند که ما تحت عنوان عبارت "**بهترین**" از آن یاد می‌کنیم. هدف این کتاب جستجوی تمام این موضوعات و توسعه شیوه‌هایی است که می‌توانند حتی برای پیچده‌ترین موقعیت‌ها به کار گرفته شوند.

برای معرفی موضوعات درگیر در این مسئله به بیان مثالی در زندگی روزمره می‌پردازیم. برای رسیدن به پاسخ، سوال ذیل را مطرح می‌کنم: آیا جرم سکه‌های ضرب شده در طول یک دوره زمانی طولانی، کمتر می‌شود؟ به این منظور ۲۰۰ عدد سکه یک پنی بانک را برحسب سال رواج‌شان تقسیم‌بندی نموده، توسط یک ترازوی تحلیل‌گر که تا دقت ۰٫۱ mg را قرائت می‌نمود وزن کردم. این گام اولِ فرایند- یعنی جمع‌آوری داده -است. باید به دو نکته توجه کرد. اولاًمجموعه سکه‌ها، نمونه کوچکی از تمام سکه‌هایی است که ضرب شده‌اند. در این مرحله باید فرض کنیم که نمونه مورد نظر، معرف تمام سکه‌های ضرب شده است. ثانیاً، ترازو نسبت به یک سری از جرم‌های مورد تصدیق در «آزمایشگاه ملی فیزیک» برای استفاده به عنوان استاندارد فرعی (و ثانوی)، کالیبره شده است.

سکه‌های نو، همگی جرم برابر ندارند. درواقع، ضرابخانه سلطنتی، جرم سکه‌های یک پنی را $۳٫۵۶۴ \pm ۰٫۰۷۵$ g تعیین کرده است (اهمیت کامل علامت $\pm$ در جای خود آشکار خواهد شد).

حال نگاهی به جرم تعدای از سکه‌های نو که درستون نخست جدول ۱-۱ نمایش داده شده

می‌اندازیم. اولین چیزی که باید به آن توجه کرد این است که جرم‌ها در رقم دوم اعشار تغییر می‌کنند. این حقیقت که توزین تا چهار رقم انجام شده نشان می‌دهد که جرم‌ها را در مرتبه‌ای از دقت که به‌وضوح تغییرات را از سکه‌ای به سکه دیگر آشکار می‌کند، محاسبه می‌نماییم. همچنین مشاهده می‌کنیم که خطای اندازه‌گیری در مقایسه با تغییرات جرم سکه‌کوچک است. در علوم فیزیکی، اگر خطاهای اندازه‌گیری اهمیت زیادی داشته باشند، مواجه شدن با چنین وضعیتی طبیعی نیست. هرچند که این موضوع در فهم مثال مشکلی ایجاد نمی‌کند؛ کمیت اندازه‌گیری شده دستخوش تغییر است و تنها، منبع این تغییرات غیرمعمول است. به کمک اعداد داده شده می‌توانیم میانگین را که g ۳٫۵۵۹۲ است محاسبه‌کنیم، به نظر می‌رسد این مقدار به آنچه انتظارداشتیم یعنی g ۳٫۵۶۴ نزدیک است. چنان‌چه بتوانیم خطایی را به این مقدار محاسبه شده نسبت دهیم، در مورد میزان نزدیک بودن آن می‌توانیم دقیق‌تر باشیم. احتمالا بهترین تخمین، برای این خطا انحراف معیار است که برابر g ۰٫۰۲۸۴ می‌باشد.

بنابراین می‌توان گفت که جرم یک سکه که تنها حاصل توزین ماست، برابر ۳٫۰۳ ± ۳٫۵۶ گرم است. به‌ویژه توجه کنید که در مقدار گزارش شده نهایی، خطای تخمینی را یک عدد معنی‌دار ذکر کردیم زیرا خطای تخمینی، خود، تابع خطایی که احتمالا بیش از ۱۰٪ مقدارش است می‌باشد (بخش ۵-۳). برای ذکر خطا با یک عدد معنی‌دار، نباید بزرگی آن عدد بیش از اعداد معنی‌داری که توسط خطا تخمین زده شده‌اند باشد. زیرا ارقام بعد از ۳٫۵۶ وقتی که خود، تابع عدم قطعیت کامل‌اند، بی‌معنی هستند.

با مشاهده تفاوت بین مقادیر مشاهده شده و میانگین، می‌توان بیشتر متوجه تنوع جرم سکه‌ها شد. این مطلب در ستون دوم جدول ۱-۱ یعنی ستون مانده‌ها نمایش داده شده است. مانده‌ها، تفاوت بین جرم مشاهده شده و جرم محاسباتی‌اند. از آنجا که در این مورد کمیت محاسبه شده، یعنی میانگین، برای تمام مشاهدات یکسان است، مانده‌ها برابر با تفاوت بین مقادیر مشاهده شده و میانگین‌اند. ۱۷سکه با وزن کمتر از مقدار میانگین و ۱۴ تا با وزن بیشتر از آن وجود دارد. این مشخص می‌کند که جرم، تابع تغییرات تصادفی است. ستون سوم نشان‌دهنده مقدار مربع مانده‌ها و میانگین مربع مانده‌ها است.* آخرین ستون هم واریانس اندازه‌گیری‌ها و ریشه مربع آن یعنی انحراف معیار است، که در بالا ذکر شد.

می‌توانیم تغییرات جرم سکه‌ها را به‌عنوان خطای تجربی در نظر بگیریم. تنها راه تعیین خطاها، دانستن مقدار واقعی میانگین جمعیت تمام سکه‌هاست. در اینجا میزان این کمیت را می‌دانیم اما این وضعیت در حالت کلی برقرار نیست. باید یک تفاوت بنیادی بین خطاها و مانده‌ها قائل شد. بدون دانستن مقدار حقیقی یک کمیت تنها می‌توان با مانده‌ها کار کرد.

اکنون به توجیه استفاده از میانگین و انحراف معیار می‌پردازیم. ابتدا مدلی از دستگاه را ارائه می‌کنیم:

*هرچند ۳۱ مشاهده وجود دارد، واریانس نمونه برابر است با جمع مربع مانده‌ها تقسیم بر ۳۰.

جدول ۱-۱: جرم سکه‌های نو

شماره سکه	g/جرم	g/مانده	g^2/(مانده)^2
۱	۳/۵۴۸۵	−۰/۰۱۰۷	۰/۰۰۰ ۱۱۴ ۶۳
۲	۳/۵۵۱۸	−۰/۰۰۷۴	۰/۰۰۰ ۰۵۴ ۸۶
۳	۳/۵۶۷۷	۰/۰۰۸۵	۰/۰۰۰ ۰۷۲ ۱۴
۴	۳/۵۷۶۳	۰/۰۱۷۱	۰/۰۰۰ ۲۹۲ ۱۹
۵	۳/۵۹۲۲	۰/۰۳۳۰	۰/۰۰۰۱ ۰۸۸ ۵۷
۶	۳/۵۴۷۲	−۰/۰۱۲۰	۰/۰۰۰ ۱۴۴ ۱۵
۷	۳/۶۰۲۶	۰/۰۴۳۴	۰/۰۰۰ ۸۸۳ ۰۰
۸	۳/۵۹۱۸	۰/۰۳۲۶	۰/۰۰۱ ۰۶۲ ۳۴
۹	۳/۵۸۵۸	۰/۰۲۶۶	۰/۰۰۰ ۷۰۷ ۲۲
۱۰	۳/۵۳۳۶	−۰/۰۵۶	۰/۰۰۰ ۰۳۱ ۴۳
۱۱	۳/۵۹۷۴	۰/۰۳۸۲	۰/۰۰۱ ۴۵۸ ۷۵
۱۲	۳/۵۴۴۶	−۰/۰۱۴۶	۰/۰۰۰ ۲۱۳ ۳۵
۱۳	۳/۵۵۳۲	−۰/۰۰۶۰	۰/۰۰۰ ۰۳۶ ۰۸
۱۴	۳/۵۰۹۶	−۰/۰۴۹۶	۰/۰۰۲ ۴۶۰ ۸۰
۱۵	۳/۵۶۵۰	۰/۰۰۵۸	۰/۰۰۰ ۰۳۳ ۵۷
۱۶	۳/۵۳۵۰	−۰/۰۲۴۲	۰/۰۰۰ ۵۸۵ ۹۵
۱۷	۳/۵۶۵۵	۰/۰۰۶۳	۰/۰۰۰ ۰۳۹ ۶۱
۱۸	۳/۵۳۴۵	−۰/۰۲۴۷	۰/۰۰۰ ۶۱۰ ۴۱
۱۹	۳/۵۸۵۳	۰/۰۲۶۱	۰/۰۰۰ ۶۸۰ ۸۷
۲۰	۳/۵۹۴۵	۰/۰۳۵۳	۰/۰۰۱ ۲۵۴ ۶۳
۲۱	۳/۵۲۰۶	−۰/۰۳۸۶	۰/۰۰۱ ۴۹۰ ۴۶
۲۲	۳/۵۹۳۷	۰/۰۳۴۵	۰/۰۰۱ ۱۸۹ ۸۰
۲۳	۳/۵۴۵۱	−۰/۰۱۴۱	۰/۰۰۰ ۱۹۸ ۹۹
۲۴	۳/۶۱۶۹	۰/۰۵۷۷	۰/۰۰۳ ۳۲۸ ۵۵
۲۵	۳/۵۲۵۱	−۰/۰۳۴۱	۰۰۱ ۱۶۳ ۲۵
۲۶	۳/۵۱۳۳	−۰/۰۴۳۹	۰/۰۰۱ ۹۲۷ ۷۸
۲۷	۳/۵۲۷۶	−۰/۰۳۱۶	۰/۰۰۰ ۹۹۸ ۹۷
۲۸	۳/۵۴۸۶	−۰/۰۱۰۶	۰/۰۰۰ ۱۱۲ ۵۰
۲۹	۳/۵۶۵۶	۰/۰۰۶۴	۰/۰۰۰ ۰۴۰ ۸۸
۳۰	۳/۵۳۸۵	−۰/۰۲۰۷	۰/۰۰۰ ۴۲۸ ۷۶
۳۱	۳/۵۳۶۳	−۰/۰۲۲۹	۰/۰۰۰ ۵۲۴ ۷۱
مجموع	۱۱۰/۳۳۵۴	۰	۰/۰۲۴ ۲۲۰ ۱۸
میانگین	۳/۵۵۹۲	۰	۰/۰۰۰ ۸۰۷ ۳۴
انحراف معیار استاندارد			۰/۰۲۸ ۴۱۳ ۷۲

خطا + جرم محاسبه شده = جرم مشاهده شده

ضمناً در این مدل فرض بر این است که جرم محاسبه شده، یک عدد ثابت است.

$$\text{جرم محاسبه شده} = m_۰$$

سپس پارامتر $m_۰$، که واریانس، یا به‌عبارتی جمع مربع مانده‌ها، را کمینه می‌کند، تخمین می‌زنیم. اگر جرم‌های مشاهده شده را m_i، یعنی جرم سکه iام در نظر بگیریم، S را نسبت به $m_۰$ کمینه می‌کنیم:

$$S = \sum_{i=۱}^{۳۱} (m_i - m_۰)^۲$$

عملیات جمع روی همه ۳۱ مشاهده انجام می‌شود. برابر صفر قرار دادن $\mathrm{d}S/\mathrm{d}m_۰$ کمینه را تعیین می‌کند. (جمع‌بندی از $i = ۱$ تا ۳۱ است)

$$\begin{aligned} \mathrm{d}S/\,\mathrm{d}m_۰ &= \sum -۲(m_i - m_۰) = ۰ \\ ۶۲m_۰ &= ۲\sum m_i \\ m_۰ &= \sum m_i/۳۱ \end{aligned}$$

این موضوع ثابت می‌کند که میانگین، برآورد کننده‌ای است که مقدار واریانس، یا همان S را، کمینه می‌کند. همچنین می‌توان ثابت کرد که جمع مانده‌ها در این مسأله، صفر است (برهان کلی در بخش ۶-۴):

$$\sum (m_i - m_۰) = \sum m_i - ۳۱m_۰ = ۰$$

اثبات اینکه انحراف معیار برآورد خوبی از خطای پارامتر است، در پیوست آمده است.

با کمینه کردن جمع مربع مانده‌ها می‌توان برآورد معروف حداقل مربعات مربوط به جرم یک سکه که همواره یک برآورد کمینه واریانس است را به‌دست آورد. اما هنوز سوالات بنیادی زیادی را در مورد اینکه چرا این تابع را کمینه می‌کنیم، عنوان نکرده‌ایم. برای ارائه یک پاسخ کامل، باید بررسی عمیقی در حوزه آمار انجام دهیم. بنابراین به‌طور مثال خواهیم گفت که، تحت شرایطی که خطاهای تجربی نرمال‌اند، کمینه واریانس، همان احتمال بیشینه یا نتیجه‌ای با بیشترین احتمال نزدیکی به نتیجه درست است. توضیح کاملی از عبارات آماری، در پیوست ۱ آمده است. در اغلب مواردی که خطاهای تجربی واقعی، نرمال هستند، به‌کارگیری روش حداقل مربعات، ملاکی تقریبی به حساب