

TÉMAVÁZLAT

Kémiai számítástechnika labor (2), Kémia BSc I. évf. 2014/2015. tanév II. félév

7-11 FOGLALKOZÁS

Összeállította: Tóth Gergely

Octave (ingyenes MatLab klón, internetről telepíthető)

Könyvtár-naplózás beállítása

```
> pwd
> cd oda\odaam (Linuxnál) cd c:\a\oktatás\szamkem (Windows-nál)
> diary amitgepelek.dat
> ls
> quit
```

Kezdő lépések

```
> x=2
> y=3;
> z=x+y**3
> x=cos(z)
> disp(" muveleti sorrendek")
> function y=f(x,z) y=x+z*3-sqrt(x);endfunction;
> f(3,4)
> x=2
> z=6
> f(x,z)
> y=exp(x)*log(x)-log10(x)+sqrt(x)-ceil(x)+floor(x)-fmod(x,2)+tan(x)
> round(2.4)
> round(2.6)
> sign(3.2)
> sign(-3.2)
> factor(12312)
> lookfor factor
> factorial(12)
> help primes
> primes(100)
```

> Sor- és oszlopvektorok

```
> v=[2;34;2]
```

```

> v=[2,34,2]
> u=rand(1,3)
u =

    0.11785    0.13038    0.11016

> size(u)
ans =

     1     3

> v=resize(v,1,4)
> u=resize(u,1,4)
> v*u'
> dot(v,u)
> sum(v)
> prod(v)
> sumsq(v)
> sumsq(v.*u)      # . = elemenkent szoroz
> v
> sort(v) # sorbarendezés

```

Komplex számok

```

> z=0.1+2i
> real(z)
> imag(z)
> abs(z)

```

Koordináta transzformációk

```

> [theta,r]=cart2pol(1,0)
theta = 0
r = 1
> cart2pol(1,0)
ans = 0
> [x,y]=pol2cart(0,1)
x = 1
y = 0

```

```
> [x,y,z]=sph2cart(0,0,1)
x = 1
y = 0
z = 0
```

> **Grafika (csak grafikus környezetben, startx után)**

```
> plot(u,v,"4+") #4 egyik szín, + jelölő
> print -djpg proba.jpg
```

Adatok tárolása – mátrix

n sor egy-egy mintát (objektumot) jelent

m oszlop: egy-egy tulajdonságot jelent

$$D = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} \end{bmatrix} \quad n \text{ sor, } m \text{ oszlop}$$

Adat centrálása: értékekből oszlopátlagok kivonása

$$c_{ij} = d_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^n d_{ij}}{n} = d_{ij} - \bar{d}_j$$

Adatok skálázása: értékek osztása az adott oszlop szórásával

$$c_{ij} = \frac{d_{ij}}{s_j} = \frac{d_{ij}}{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_{ij} - \bar{d}_j)^2}{n-1}}}$$

Standardizálás (néha studentizálás, normál eloszlásnál szinte minden adat -3;+3 közé kerül)

$$c_{ij} = \frac{d_{ij} - \bar{d}_j}{s_j}$$

```
> D=rand(10,5)
> D(:,2)=cos(D(:,1))
> D(:,3)=D(:,1)*2+rand()
> D(:,4)=exp(D(:,1))
> D(:,5)=D(:,2)+D(:,4)+rand()*0.1
> mean(D)
> median(D)
> meansq(D)
> std(D)
> var(D)
```

```

> sortrows(D, 2)
> statistics(D)
> help statistics
> center(D)
> A=studentize(D)
> mean(A) #standardizált átlaga 0
> std(A) #standardizált szórása 1

```

Kovariancia – változók együttes mozgására és annak nagyságára utal

$$s_{xy}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - E_x)(y_i - E_y)}{n-1}$$

Korrelációs együttható, értéke [-1,1] intervallumba esik, lineáris kapcsolatra

$$\text{utal: } r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - E_x)(y_i - E_y)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - E_x)^2 \sum_{i=1}^n (y_i - E_y)^2}} = \frac{s_{xy}^2}{s_x s_y}$$

```

> cov(D) #mátrixba rendezve...
> cor(D)
> cov(A) #standardizált kovarianciája=korrelációja az eredetinek

```

Hipotézis vizsgálatok, varianciaanalízis

F-próba

```
> p=var_test(D(:, 1), D(:, 2))
```

közvetlenül H_0 „valószínűségét” számolja:

ha $\alpha \leq p$, H_0 -t elfogadjuk

ha $p < \alpha$, H_0 -t elutasítjuk (H_a -t fogadjuk el).

Egymintás t-próba

```
> p=t_test(D(:, 1), 0.5)
```

```
> p=t_test(D(:, 1), 1)
```

```
> p=t_test(D(:, 1), 2, "<>")
```

Megoldás kétoldalira:

ha $\alpha \leq p$ H_0 -t elfogadjuk

ha $p < \alpha$, H_0 -t elutasítjuk (H_a -t fogadjuk el)

$30 < N$, lehet normál eloszlással dolgozni t-eloszlás helyett:

Megoldás egyoldalira:

```
> p=t_test(D(:, 1), 0.78, "<")
```

```
> p=t_test(D(:,1),0.9,">")
```

Kétmintás t-próba

```
> p=t_test_2(D(:,1),D(:,2),"<>")
```

Varianciaanalízis

```
> anova(D)
```

Nemlineáris egyenlet megoldása, maximum és minimum keresése

```
> function u=f(r) u=4*1*(3**12/r**12-3**6/r**6); endfunction;
```

```
> for i=1:10 v(i)=i*0.5+2.3;u(i)=f(v(i));endfor;
```

```
> plot(v,u)
```

```
> fsolve(@f,2.4)
```

```
> fsolve(@f,3.2)
```

```
> fsolve(@f,4)
```

```
> fzero(@f,[2,4])
```

```
> fminunc(@f,3)
```

```
> fminbnd(@f,2,4)
```

Mátrixműveletek

```
> A=[1,2;3,4]
```

```
> B=randn(2,2)
```

```
> A*B
```

```
> C=randn(2,3)
```

```
> C*A
```

```
error: operator *: nonconformant arguments (op1 is 2x3, op2 is 2x2)
```

```
> A*C
```

```
> C'*A
```

```
> det(A)
```

```
> inv(A)
```

```
> A*inv(A)
```

```
> eig(A)
```

```
ans =
```

```
-0.37228
```

```
5.37228
```

```
> [vA,eA]=eig(A)
```

```
> A==B
```

```
ans =
```

```
0 0  
0 0
```

```
> v=vec(A)
```

```
v =
```

```
1  
3  
2  
4
```

```
> u=v'
```

```
u =
```

```
1 3 2 4
```

```
> B=eye(2) #Diagonal Matrix
```

```
> trace(A)
```

Inhomogén lineáris egyenletrendszer egyértelmű megoldása

```
> A=resize(A,3,3)
```

```
> A=[2,4,6;2,3,1;-1,0,5]
```

```
> b=[8;7;-2]
```

```
> inv(A)*b
```

```
> B=resize(B,3,3) #Cramer-szabaly gyakorlasahoz
```

```
> B=A
```

```
> B(:,1)=b
```

```
> det(B)/det(A)
```

```
> B=A
```

```
> B(:,2)=b
```

```
> det(B)/det(A)
```

Túlhatarozott lineáris egyenletrendszer megoldása

```
> A=resize(A,4,3)
```

```
> A(4,:)= [2,3,2]
```

```
> b=resize(b, 4, 1)
> b(4)=4
> inv(A'*A)*A'*b
```

> Konstans tag szerepeltetése az e.h. mátrixban

```
> A=resize(A, 5, 4)
> A(:, 4)=1
> A(5, :)=[-1, 5, -1, 1]
> b=resize(b, 5, 1)
> b(5)=0
> inv(A'*A)*A'*b
```

Valószínűségi változó függvényének eloszlása

$y=y(x)$ és $x=x(y)$ kölcsönösen egyértelmű függvények x és y valószínűségi változók között. Mi y eloszlása, ha x eloszlását ismerjük?

$$f_y(Y)|dy| = f_x(x(Y))|dx|, \text{ amiből átrendezéssel: } f_y(Y) = f_x(x(Y)) \left| \frac{dx}{dy} \right|$$

Tehát ismert kapcsolat esetén f_y sűrűségfüggvény megkapható minden olyan Y értékre, ahol a dx/dy derivált létezik és y folytonos.

Feladat: Határozza meg $f_y(y)$ -t, ha $y = \sqrt{x}$ és $x \lambda = 1$ paraméterű exponenciális eloszlással írható le ($x \geq 0$). Octave-val: Tabulálja 0.1-es x illetve y felosztással a sűrűségfüggvényeket és ábrázolja azokat.

```
for (i=1:60) v(i)=0.1*i; endfor;
for (i=1:60) fx(i)=exp(-v(i)); endfor;
for (i=1:60) fy(i)=2*v(i)*exp(-v(i)*v(i)); endfor;
plot(v, fx)
plot(v, fy)
intx=sum(fx)*0.1
inty=sum(fy)*0.1
```

Feladat: Határozza meg $f_y(y)$ -t, ha $y=x^2$ és x standard normális eloszlású. Octave-val: Tabulálja 0.2-es x illetve y felosztással a sűrűségfüggvényeket és ábrázolja azokat. Teljesül-e, hogy a görbe alatti terület 1? Ha nem, miért és hogyan tudja rendbe tenni? Mi x és y értelmezési tartománya?

Hibaterjedés

Legyen $y=f(x_1,x_2,\dots,x_n)=f(\underline{x})$ egy többváltozós függvény. Az $x_1\dots x_n$ változókat azonban nem pontosan ismerjük, csak becsljük $\xi_1\dots \xi_1$ valószínűségi változókkal. Ezen változók mindegyikéhez számolható becsült várható érték $E_1\dots E_n$, becsült szórás ($s_1\dots s_n$), annak négyzete a variancia (s_i^2), és számolható a kovarianciájuk (s_{ij}^2). Mekkora y varianciája?

Különböző közelítéseket alkalmazva (Taylor-sorfejtés, lineáris tag felettiek elhanyagolása, lásd pl. Keszei Ernő Alkalmazott statisztika tárgyában) levezethető, hogy

$$s_y^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 s_i^2 + 2 \sum_{i < j} \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial y}{\partial x_j} \right) s_{ij}^2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial y}{\partial x_j} \right) s_{ij}^2, \text{ ahol a parciális deriváltak}$$

számolásakor $x_1\dots x_n$ változók $E_1\dots E_n$ értékkel szerepelnek.

Feladat: vezessük le $y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i x_i$ függvény esetére s_y^2 képletét! Lineáris kombináció esetén

$$E_y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i E_i \text{ módon számolható.}$$

Feladat: Hogyan egyszerűsödik a képlet, ha $\xi_1\dots \xi_1$ páronként független valószínűségi változók?

Feladat: Generáljon egy 10x3-as X mátrixot, ahol az oszlopok közül legalább az egyik valamilyen hibával terhelt kapcsolatban áll a többivel (n=3 oszlop (=változó), m= 10 sor (=mérés)). Becsülje meg a fenti képlet segítségével y varianciáját. Számolja ki az y_i értékeket is az X mátrix egy-egy sora alapján is, és az ebből számolható y varianciát hasonlítsa össze a becsülttel! A következő függvényeket használja:

$$a) \quad y = x_1 + 2 \cdot x_2 - 3 \cdot x_3$$

$$D = \text{randn}(10, 3)$$

$$D(:, 3) = D(:, 1) + 2 \cdot D(:, 2) + 0.1 \cdot \text{randn}()$$

$$CD = \text{cov}(D)$$

$$y = D(:, 1) + 2 \cdot D(:, 2) - 3 \cdot D(:, 3)$$

$$PD = [1, 2, -3; 2, 4, -6; -3, -6, 9]$$

$$\text{var}(y)$$

$$\text{sum}(\text{sum}(CD .* PD))$$

$$b) \quad y = x_1 \cdot x_1 + \cos(x_2) \cdot x_3$$

$$c) \quad y = x_1 \cdot x_1 + \cos(x_2) + x_3$$

A lineáris esetre ellenőrizze, hogy a várható érték pontosan számolható-e a két feladattal korábban szereplő képlettel!

Haladó feladat: Az előző feladat valamelyik esetére adjunk meg konfidencia intervallumot E_y -ra. Ennek megadásához azonban ismerni kell, hogy mekkora szabadsági fokú t -eloszlással dolgozzunk. Ennek értéke a következő képlettel becsülhető:

$$v_y = \frac{s_y^4}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^4 s_i^4 \frac{1}{m-1}}, \text{ ahol } m \text{ a mérések (X sorainak) száma.}$$

Vessük össze ezt a konfidencia intervallumot azzal, mintha közvetlenül y_i értékekből dolgoznánk.

Integrálás, Polinomok, Interpoláció

> Integrálás

```
> u=rand(1,20);
> for i=1:20 v(i)=i*0.1; endfor;
> u
> v
> trapz(v,u)
ans = 0.87450
> quad('cos',0,pi()/2)
ans = 1.0000
```

> Polinomok

```
> c=[2,3,4,5,1];           #koefficiensek (utolsó a konstans tag)
> a=[1,2,3,4];
> conv(a,c)                #szorzat
> polyder(a)               #deriválása
> q=polyder(a,c)           #szorzat deriváltja
> [q,r]=polyder(a,c)       #racionális törtfüggvény
> roots(a)                 #gyökök
> for i=1:20 u(i)=v(i)+cos(v(i))*0.3; endfor;
> p=polyfit(v,u,5)         #polinom illesztése
> pint=polyint(p)          #polinom integrálása
> polyval(pint,pi()/2)-polyval(pint,0)  #helyettesítési érték
kiszámolása
```

> Interpoláció

```
> interp1(v,u,1.05)
> interp1(v,u,1.05,'linear')
> interp1(v,u,1.05,'cubic')
```

Feladat

Polinom illesztése mért adatokra, integrálás

Egy mérés során az idő függvényében rögzítik az adatokat, majd ennek idő szerinti integrálját próbálják meghatározni. Technikai okból a folyamat középső szakasza nem mérhető, de a mért mennyiség jól közelíthető 3-ad fokú polinommal.

Illesszen harmadfokú polinomot a fenti adatokra, majd számolja ki a polinom integrálját a $t \in [0;10]$ intervallumon. Hasonlítsa össze a kapott értéket a mért görbe közvetlenül trapézformulával meghatározott integráljával. Ez utóbbinál lineárisan extrapoláljon a $t=0$ esetre.

Mért adatok:

t	$y(t)$
0,5	-4,5
1	-6,8
1,5	-8,9
2	-12,5
2,5	-15,9
7,5	17,0
8	35,6
8,5	57,6
9	84,9
9,5	117,7
10	155,9

Fourier-transzformáció

Jean-Baptiste Joseph Fourier (1768—1830) francia matematikus és fizikus
Ugyanaz az információ, de más változó terében...

Fourier-transzformáció matematikai háttere:

Fourier-sorfejtés (Bevezető matematika 2-ből ismert, ott $T=2\pi$)

$$f(t) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos \frac{2\pi n t}{T} + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin \frac{2\pi n t}{T}$$

$$\frac{a_n}{2} = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} f(t) \cos\left(\frac{2\pi n t}{T}\right) dt$$

$$\frac{b_n}{2} = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} f(t) \sin\left(\frac{2\pi n t}{T}\right) dt$$

$$a_0 = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} f(t) dt$$

Periodikus függvény Fourier-sorfejtése exponenciális formában:

$$e^{it} = \cos(t) + i \sin(t) \qquad f(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n e^{i\omega t}$$

$$\omega = \frac{2\pi n}{T} \qquad \nu = \frac{n}{T} \qquad c_n = \bar{c}_{-n} = \frac{a_n - ib_n}{2}, n \neq 0$$

Fourier-transzformáció – folytonos, nem periodikus függvényre

Fourier-transzformáció:

inverz Fourier-transzformáció:

$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i2\pi\nu t} dt$$

$$f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\nu) e^{i2\pi\nu t} d\nu$$

Diszkrét Fourier-transzformáció

N mintavétel Δt gyakorisággal

jelölések: $\Delta\nu = \frac{1}{N\Delta t}$

$$2\pi\nu t = \frac{2\pi n k}{N}$$

$$F(\nu) = F(k\Delta\nu) = F_k$$

$$f(t) = f(n\Delta t) = f_n$$

Fourier-transzformáció:

inverz Fourier-transzformáció:

$$F_k \equiv \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} f_n e^{-\frac{i2\pi n k}{N}}$$

$$f_n \equiv \sum_{k=0}^{N-1} F_k e^{\frac{i2\pi n k}{N}}$$

Gyors Fourier-transzformáció: speciális számítási módszer, ha $N=2^k$ adatunk van. Ha kevesebb, érdemes ennyire kiegészíteni.

Feladatok

1 sin transzformációja :

```
> n=256
> dt=1/n
> for i=1:n t(i)=(i-1)*dt; endfor;
```

```

> f=sin(t*15*2*pi);
> plot(t,f) # valami hiba miatt a plot parancsot kétszer kell kiadni
> dnu=1/n/dt
> for i=1:n nu(i)=(i-1)*dnu; endfor;
> F=fft(f);
> Fa=abs(F);
> Fr=real(F);
> plot(nu,Fa)
> plot(nu,Fr)
> Fa(15)
> Fa(16)
> Fa(17)
> finv=ifft(F);
> plot(t,finv)

```

3 sin keveréke, egyik frekvencia kivágása (frekvenciaszűrés):

```

> f=sin(t*15*2*pi)+sin(t*5*2*pi)+sin(t*30*2*pi);
> plot(t,f)
> F=fft(f);
> Fa=abs(F);
> plot(nu,Fa)
> Fa(16)
> Fa(242)
> F(16)=0+0i;
> F(242)=0+0i;
> finv=ifft(F);
> plot(t,finv)
> plot(t,f)

```

3 sin keveréke + zaj, zaj szűrése (amplitúdószűrés):

```

> f=sin(t*15*2*pi)+sin(t*5*2*pi)+sin(t*30*2*pi);
> fz=f;
> fz=f+2*randn(1,256);
> plot(t,fz)
> F=fft(fz);

```

```

> Fa=abs(F);
> plot(nu,Fa)
> for i=1:n if(Fa(i)<80) F(i)=0+0i; endif; endfor;
> finv=ifft(F);
> plot(t,finv)
> plot(t,f)

```

Gauss fv. transzformálása

```

> dx=0.1;
> for i=1:n x(i)=(i-1)*dx; endfor;
> s=1 #utána innen többször s=0.5-tel es s=3-mal is!
> for i=1:n g(i)=1/sqrt(2*pi()*s*s)*exp(-x(i)*x(i)/2/s/s); endfor;
> plot(x,g)
> dnu=1/dx/n;
> for i=1:n nu(i)=(i-1)*dnu; endfor;
> G=fft(g);
> Ga=abs(G);
> plot(nu,G);

```

Modellezés

Példák a kémiai modellezésekre:

- Atomon és molekulán belüli szerkezet (elektronszerkezet) is érdekel: kvantummechanika-kvantumkémia
- Atomok és molekulák kölcsönhatása, de belső szerkezetük csak kiátlagolva: klasszikus mechanika, statisztikus mechanika
- Kvantitatív szerkezet-hatás vizsgálatok (QSAR): gyógyszerkutató
- Mezoszkopikus modellek: kristályosodás, áramlás speciális üregekben, mezoszkopikus szerkezetek vizsgálata
- Makroszkopikus modellezés: áramlás, reakció kinetikai modellek, biológiai modellek

Szimuláció: egy (többé-kevésbé reális) modellen játszhatjuk le az eseményeket és vizsgáljuk a folyamatokat.

Molekulamechanika, molekuláris dinamika, Monte Carlo szimuláció: Atomok/molekulák klasszikus mechanikai kölcsönhatásokkal leírható térfogattal bíró részecskék. Intramolekuláris kölcsönhatás: pl. kötőhosszhoz, kötőszöghöz, torziószöghöz kapcsolva. Intermolekuláris kölcsönhatás: elektrosztatikus (parciális töltések, dipólus momentum), diszperziós kölcsönhatások (pl. Lennard-

Jones) Vizsgált rendszer lehet kondenzált fázisú is (folyadék, szilárd). Méret: pár ezer atom vagy molekula. Kölcsönhatási paraméterek: elméleti és kísérleti eredményekből.

Molekulamechanika (nagy rendszerekre is) minimális belső energiájú szerkezetek keresése.

Molekuláris dinamika: adott hőmérsékleten a várható mozgások (newtoni dinamika) alapján különböző tulajdonságok meghatározása, jelenségek értelmezése.

Monte Carlo szimulációk: véletlen elmozdulások+statisztikus mechanika elméletei segítségével információ szerkezetéről, energiáról.

Kvantumkémiai számolások: az elektronszerkezet is fontos, kvantummechanikai alapokon (lásd elméleti kémia, részletek csak MSc-n, más tárgyakban). Az elektronszerkezet miatt sok új információ, pl. molekulapályák, parciális töltések, spektroszkópiai információk. Vizsgálható a kémiai kötés kialakulása is (egyszerűbb reakciók). Többnyire gázfázis, kevés molekula/atom. Két fontos szempont: módszer és az ún. bázis (számítási igény nagyon nő)

Feladat:

Chem Office-ban ([hallg-app2](#)) kis molekulákra molekulamechanika, molekuladinamika, esetleg demonstrációs jelleggel minimális bázison Hartree-Fock számolás víz molekulára + frekvenciák.

Néhány fizikai / természettudományos didaktikai modellezésre példa:

Nagy Sándor tanár úr gyűjteménye és segédanyagai: <http://nasa.web.elte.hu/defhu.htm> (PhET, ASIMOV)

Vegyes modellek: <http://www.ph.biu.ac.il/~rapaport/java-apps>