

# 计算机化学



矩阵



各种方程的解法



积分



最小二乘法



常微分方程组的解法



Fourier 变换



图形处理



输入输出数据



Gaussian 03 的使用

访问主页

标题页



第 1 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

# 一、矩阵



矩阵以及基本运算



MATLAB (MATrix LABoratory) 的使用

访问主页

标题页



第 2 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

# 矩阵以及基本运算

矩阵:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \dots & a_{2n} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \dots & a_{3n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & a_{m3} & \dots & a_{mn} \end{pmatrix} \quad (1)$$

行矩阵:  $(b_1, b_2, \dots, b_n)$

列矩阵:

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \dots \\ a_n \end{pmatrix} \quad (2)$$

访问主页

标题页

◀◀ ▶▶

◀ ▶

第 3 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

## 加法:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & \dots & b_{1n} \\ b_{21} & b_{22} & \dots & b_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_{m1} & b_{m2} & \dots & b_{mn} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{m1} & c_{m2} & \dots & c_{mn} \end{pmatrix} \quad (3)$$

其中:

$$c_{11} = a_{11} + b_{11}$$

$$c_{ij} = a_{ij} + b_{ij}$$

只有行数和列数相同的矩阵才能相加

[访问主页](#)[标题页](#)[◀◀](#) [▶▶](#)[◀](#) [▶](#)[第 4 页 共 100 页](#)[返回](#)[全屏显示](#)[关闭](#)[退出](#)

# 乘法:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{pmatrix} \quad (4)$$

$$c_{11} = a_{11} * b_{11} + a_{12} * b_{21} + a_{13} * b_{31}$$

$$c_{12} = a_{11} * b_{12} + a_{12} * b_{22} + a_{13} * b_{32}$$

$$c_{32} = a_{31} * b_{12} + a_{32} * b_{22} + a_{33} * b_{32}$$

$$c_{33} = a_{31} * b_{13} + a_{32} * b_{23} + a_{33} * b_{33}$$

$$A_{m \times n} B_{n \times m} = C_{mm} \quad c_{ij} = \sum_{k=1}^m a_{ik} b_{kj}$$

$$\text{一般情况: } A_{m \times n} \times B_{n \times p} = C_{m \times p}$$

[访问主页](#)[标题页](#)[◀◀](#) [▶▶](#)[◀](#) [▶](#)

第 5 页 共 100 页

[返回](#)[全屏显示](#)[关闭](#)[退出](#)

$$(b_1, b_2, \dots, b_n) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \dots \\ a_n \end{pmatrix} = (a_1 b_1 + a_2 b_2 + \dots + a_n b_n) \quad (5)$$

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \dots \\ a_n \end{pmatrix} (b_1, b_2, \dots, b_n) = \begin{pmatrix} a_1 b_1 & a_1 b_2 & \dots & a_1 b_n \\ a_2 b_1 & a_2 b_2 & \dots & a_2 b_n \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_n b_1 & a_n b_2 & \dots & a_n b_n \end{pmatrix} \quad (6)$$

[访问主页](#)
[标题页](#)
[<<](#) [>>](#)
[<](#) [>](#)

第 6 页 共 100 页

[返回](#)
[全屏显示](#)
[关闭](#)
[退出](#)

# MATLAB (MATrix LABoratory) 的使用

② 简介，启动，基本设置，路径设置

② MATLAB 中数的表示法。（常量表示，变量表示）

② 用 MATLAB 计算。（用命令，用程序）

② 给变量赋值

② 矩阵基本操作

访问主页

标题页

◀▶

◀▶

第 7 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

## 运算符和函数

**运算符：**加 (+)、减 (-)、乘 (\*)、除 (/)、乘方 ( $a^b$ )、开平方 (sqrt())、开  $n$  次方 ( $a^{(1/n)}$ )、各种括号 ( ( ) )

**常用函数：**正弦 (sin())、余弦 (cos())、正切 (tan())、指数 ( $e^x$ , exp())、自然对数 ( $\ln x$ , log())、以 10 为底的对数 (log10())

**常数：** $\pi$  (pi)、虚数单位 (i)、无穷大 (inf)、负无穷大 (-inf)、 $e$  (exp(1))

访问主页

标题页

◀ ▶

◀ ▶

第 8 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出



变量用字母和数字表示，字母开头。

大、小写字母表示不同的变量。

```
time=[1.2e5 12 1.2e+5 3e-5 4 5];
```

```
time=[1 12 1 3 4 5]
```

注意后面分号。

```
time=[1 12 1; 3 4 5]
```

```
time=[1; 12; 1; 3; 4; 5];
```

复数的输入：

```
a=2+3i    b=[2+3i 3+4i; 5+6i 7+8i]
```

访问主页

标题页

◀ ▶

◀ ▶

第 9 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

## 特殊矩阵的生成

### 1. 全零矩阵，函数 `zeros`

`b=zeros(n)` (生成  $n \times n$  全零矩阵)

`b=zeros(m,n)` (生成  $m \times n$  全零矩阵)

`b=zeros(d1,d2,d3,...)` (生成  $d1 \times d2 \times d3, \dots$  全零矩阵)

`b=zeros(size(a))` (生成与矩阵 A 大小相同的全零矩阵)

### 2. 单位矩阵，函数 `eye`

`b=eye(n)` (生成  $n \times n$  单位矩阵)

`b=eye(m,n)` (生成  $m \times n$  单位矩阵 (对角线上的矩阵元素为1，其他为零) )

`b=zeros(size(a))` (生成与矩阵 A 大小相同的单位矩阵)

访问主页

标题页

◀ ▶

◀ ▶

第 10 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

### 3. 全 1 矩阵, 函数 **ones**

$b = \text{ones}(n)$  (生成  $n \times n$  全 1 矩阵)

$b = \text{ones}(m, n)$  (生成  $m \times n$  全 1 矩阵)

$b = \text{ones}(d1, d2, d3, \dots)$  (生成  $d1 \times d2 \times d3, \dots$  全 1 矩阵)

$b = \text{ones}(\text{size}(a))$  (生成与矩阵 A 大小相同的全 1 矩阵)

### 4. 均匀分布在 (0, 1) 之间的随机数矩阵, 函数 **rand**

$b = \text{rand}(n)$  (生成  $n \times n$  随机矩阵)

$b = \text{rand}(m, n)$  (生成  $m \times n$  随机矩阵)

$b = \text{rand}(d1, d2, d3, \dots)$  (生成  $d1 \times d2 \times d3, \dots$  随机矩阵)

$b = \text{rand}(\text{size}(a))$  (生成与矩阵 A 大小相同的随机矩阵)

随机数:  $b = \text{rand}$ ,  $[0, N]$  间的随机整数:  $\text{fix}((n+1)*\text{rand})$

访问主页

标题页

◀ ▶

◀ ▶

第 11 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

## 5. 从数据文件生成矩阵，函数 **load**

`aa=load('文件名')`

`aa=load('example.txt')`

## 6. 产生线性等分向量，

方法 1：函数 **linspace**

`aa=linspace(a,b)`

`aa=linspace(a,b,n)`

方法 2： **`aa=a:step:b`**

访问主页

标题页

◀◀

▶▶

◀

▶

第 12 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

## 对矩阵的操作

### 1. 确定矩阵行、列的个数，函数 `size`, `numel`

`a=size(b)`

`[m n]=size(b)`

`a=numel(b)`

### 2. 从矩阵中取确定的矩阵元：

`a=b(rol,col)`

`a=b(r1:r2,c1:c2)`

`a=b(r1:s1:r2,c1:t1:c2)`

`a=b(1:3:end,1:5:end)`

### 3. 取矩阵的对角元，函数： `diag`

`a=diag(b)`

`a=diag(b,k)` （取矩阵 `b` 的第 `k` 条对角线，主对角线为零，上方 `k` 为正，下方为负）

访问主页

标题页

◀ ▶

◀ ▶

第 13 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

4. 矩阵转置，用运算符：' (如果矩阵为实数，则只是转置，如果是复数，则转置后取共轭，如果只转置，不取共轭，则用运算符：.')

5. 方阵的行列式，函数 **det**

$a = \det(b)$

6. 矩阵的逆，函数 **inv**

$a = \text{inv}(b)$

7. 矩阵的特征值和特征向量

$[v, d] = \text{eig}(a)$ , (解决  $\hat{H}\psi = E\psi$  问题)

访问主页

标题页

◀◀

▶▶

◀

▶

第 14 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

# 休克尔方法求解丁二烯分子轨道

丁二烯分子的久期行列式为：

$$\begin{vmatrix} a & b & 0 & 0 \\ b & a & b & 0 \\ 0 & b & a & b \\ 0 & 0 & b & a \end{vmatrix}$$

(7)

访问主页

标题页

◀◀ ▶▶

◀ ▶

第 15 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

本征矢量和本征值分别为：

$$\begin{bmatrix} -1 & -1 & 1 & 1 \\ \frac{1-\sqrt{5}}{2} & \frac{1+\sqrt{5}}{2} & \frac{1+\sqrt{5}}{2} & \frac{1-\sqrt{5}}{2} \\ \frac{-1+\sqrt{5}}{2} & \frac{-1-\sqrt{5}}{2} & \frac{1+\sqrt{5}}{2} & \frac{1-\sqrt{5}}{2} \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (8)$$

$$\begin{bmatrix} a - \frac{1-\sqrt{5}}{2}b & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a - \frac{1+\sqrt{5}}{2}b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a + \frac{1+\sqrt{5}}{2}b & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a + \frac{1-\sqrt{5}}{2}b \end{bmatrix} \quad (9)$$

访问主页

标题页

◀ ▶

◀ ▶

第 16 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出



化简后:

$$\begin{bmatrix} 0.3717 & -0.6015 & -0.6015 & 0.3717 \\ -0.6015 & 0.3717 & -0.3717 & 0.6015 \\ 0.6015 & 0.3717 & 0.3717 & 0.6015 \\ -0.3717 & -0.6015 & 0.6015 & 0.3717 \end{bmatrix} \quad (10)$$

$$\begin{bmatrix} a - 1.6180b & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a - 0.6180b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a + 0.6180b & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a + 1.6180b \end{bmatrix} \quad (11)$$

访问主页

标题页

◀◀ ▶▶

◀ ▶

第 17 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

## HMO 方法求解丁二烯分子轨道的程序

```
syms_a_b
```

```
c=[a_b_0_0;b_a_b_0;0_b_a_b;0_0_b_a];
```

```
[vect,eval]=eig(c)
```

```
syms_b
```

```
a=[0_b_0_0;b_0_b_0;0_b_0_b;0_0_b_0];
```

```
[vect,eval]=eig(a)
```

```
a=[0_1_0_0;1_0_1_0;0_1_0_1;0_0_1_0];
```

```
[vect,eval]=eig(a)
```

[访问主页](#)[标题页](#)[◀◀](#) [▶▶](#)[◀](#) [▶](#)[第 18 页 共 100 页](#)[返回](#)[全屏显示](#)[关闭](#)[退出](#)

## 二、方程求解

### 线形方程组的解法

线形方程组用矩阵表示： $Ax = B$ ,  $A$  为系数矩阵

$$A^{-1}Ax = A^{-1}B, \text{ 即: } x = A^{-1}B$$

例：

$$\begin{cases} 2x + 3y + 4z = 20 \\ 3x - y + 5z = 16 \\ 10x + 6y + z = 25 \end{cases} \quad (12)$$

访问主页

标题页

◀◀ ▶▶

◀ ▶

第 19 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

系数矩阵:

$$\begin{pmatrix} 2 & 3 & 4 \\ 3 & -1 & 5 \\ 10 & 6 & 1 \end{pmatrix}$$

其逆矩阵:

$$\begin{pmatrix} -0.1623 & 0.1099 & 0.0995 \\ 0.2461 & -0.1990 & 0.0105 \\ 0.1466 & 0.0942 & -0.0576 \end{pmatrix}$$

方程的解为:

$$x = \begin{pmatrix} -0.1623 & 0.1099 & 0.0995 \\ 0.2461 & -0.1990 & 0.0105 \\ 0.1466 & 0.0942 & -0.0576 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 20 \\ 16 \\ 25 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix}$$

访问主页

标题页

◀◀ ▶▶

◀ ▶

第 20 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

Matlab 程序:

```
a=[2 3 4; 3 -1 5; 10 6 1];
```

```
b=[20; 16; 25];
```

```
c=inv(a)*b
```

更简单一些: Matlab 程序:

```
a=[2 3 4; 3 -1 5; 10 6 1];
```

```
b=[20; 16; 25];
```

```
c=a\b
```

访问主页

标题页

◀◀ ▶▶

◀ ▶

第 21 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

方程组 (??) 的另一种解法是: **solve** 函数。

**Matlab 程序:**

```
[x y z]=solve('2*x+3*y+4*z=20',...  
'3*x-y+5*z=16','10*x+6*y+z=25')
```

**或 Matlab 程序:**

```
[x y z]=solve('2.0*x+3*y+4*z=20',...  
'3*x-y+5*z=16','10*x+6*y+z=25')
```

注意比较两者结果的不同

访问主页

标题页

◀◀

▶▶

◀

▶

第 22 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

**solve** 函数可以得出符号解（即解析解）。例如：

$$x^2 - (a + b)x + ab = 0$$

解得  $x_1 = a, x_2 = b$

**Matlab 程序：**

```
x=solve('x*x-(a+b)*x+a*b=0')
```

**用solve 函数求解高次方程。**

例如：

$$\begin{cases} au^2 + v^2 = 0 \\ u - v = 1 \end{cases}$$

**Matlab 程序：**

```
[u,v]=solve('a*u^2+v*v = 0','u-v=1')
```

[访问主页](#)[标题页](#)[◀◀](#) [▶▶](#)[◀](#) [▶](#)

第 23 页 共 100 页

[返回](#)[全屏显示](#)[关闭](#)[退出](#)

例：  $x^3 - 2x^2 + 1 = 0$

Matlab 程序：

`x=solve('x^3-2*x*x+1')`    %给出整数结果。

`x=solve('x^3-2*x*x+1.0')`    %给出小数结果。

例： 
$$\begin{cases} \sin(x+y) - e^x y = 0 \\ x^2 - y = 2 \end{cases}$$

Matlab 程序：

`[x,y]=solve('sin(x+y)-exp(x)*y=0','x^2-y=2')`

在没有解析解时，得到数字解。

访问主页

标题页

◀ ▶

◀ ▶

第 24 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出



练习一. 写出下列矩阵运算结果:

$$1. \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 4 & 5 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 21 & 23 & 34 \\ 33 & 24 & 35 \end{pmatrix} =$$

$$2. \begin{pmatrix} 11 & 21 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 3 & 4 \end{pmatrix} =$$

$$3. \begin{pmatrix} 2 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3 \\ 4 \end{pmatrix} =$$

$$4. \begin{pmatrix} 1 \\ 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 4 \end{pmatrix} =$$

访问主页

标题页

◀ ▶

◀ ▶

第 25 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

练习二. 解下列方程 ( $x, y, z$  为未知数)

$$1. \begin{cases} 3x + 2y + 4z = 25 \\ 2x + 3y + 4z = 19 \\ 3x + 4y = 11 \end{cases}$$

$$2. \begin{cases} ax^2 - by^2 = 1 \\ x + y = 1 \end{cases}$$

$$3. x^3 - 2.0 * x^2 - 1 = 0$$

访问主页

标题页

◀◀ ▶▶

◀ ▶

第 26 页 共 100 页

返回

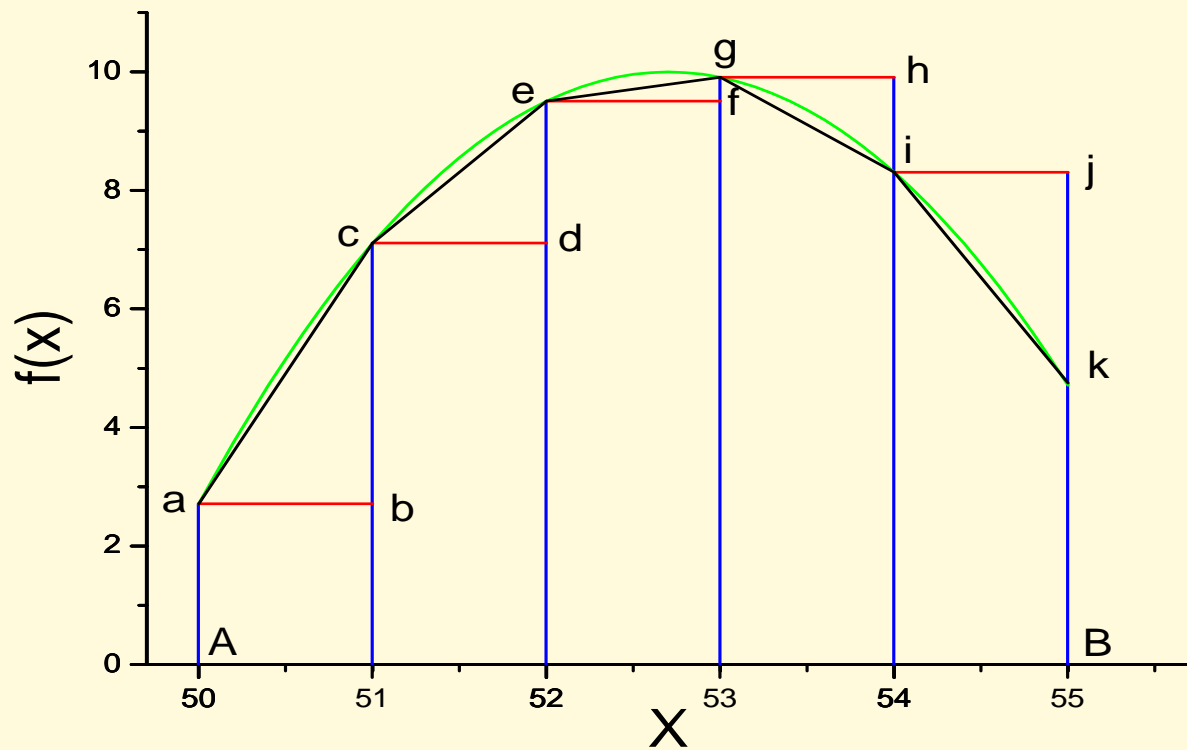
全屏显示

关闭

退出

### 三、积分

#### 积分的物理意义



数字积分就是计算图中的矩形或梯形的总面积。

访问主页

标题页

◀ ▶

◀ ▶

第 27 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

计算区间  $[A, B]$  上函数  $f(x)$  的积分，可以把区间  $[A, B]$  分成多个小区间，计算每个小区间的面积，然后把每个小区间的面积加起来。

梯形求积公式可以表示为：

$$S = \frac{B - A}{n} \left[ \frac{f(B) + f(A)}{2} + \sum_{i=2}^{n-1} f(i) \right]$$

显然，区间分得越多，结果越精确，计算量越大。但对于实际计算，由于计算机作每一次计算都有一定误差，如果区间分得过多，也有可能出现误差增大的情况。

访问主页

标题页

◀◀

▶▶

◀

▶

第 28 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

在 Matlab 中，梯形积分函数是 **trapz**，格式为：

`z = trapz(y)`      %假定积分的步长为 1

`z = trapz(x,y)`

例．计算积分： $\int_0^1 e^{-x^2} dx$ ，

**Matlab 程序：**

`x=0:0.01:1;`

`y=exp(-x.*x);`

`z=trapz(x,y)`

1. 注意其中的符号 **.\*** 的用法 (用 **\*** 则表示**矩阵相乘**)

2. x 也可以表示为：`x=linspace(0,1,101)`

访问主页

标题页

◀ ▶

◀ ▶

第 29 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

Matlab 中, Simpson (辛普生) 积分函数是 **quad**:

```
z = quad(FUN,A,B)
```

```
z = quad(FUN,A,B,TOL)    %TOL 为误差。
```

例. 计算积分:  $\int_0^1 e^{-x^2} dx$ ,

**Matlab 程序(方法 1):**

```
aa=quad('exp(-x.*x)',0,1,1e-7)
```

**Matlab 程序(方法 2):**

```
function integral
```

```
aa=quad(@y,0,1,1e-7)
```

```
function as=y(x)
```

```
as=exp(-x.*x);
```

[访问主页](#)[标题页](#)[◀◀](#) [▶▶](#)[◀](#) [▶](#)

第 30 页 共 100 页

[返回](#)[全屏显示](#)[关闭](#)[退出](#)

Matlab 中，**解析法**求积分的函数是 **int**:

`z=int (s)`                    %函数s的不定积分

`z=int (s, v)`                %函数s对变量v求不定积分

`z=int (s, a, b)`            %函数s在区间  $[a, b]$  的定积分

`z=int (s, v, a, b)`    %函数s在区间  $[a, b]$  的定积分

在使用 `int` 之前，先用命令 **syms** 定义积分中用到的符号。

访问主页

标题页

◀◀    ▶▶

◀    ▶

第 31 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

例. 计算积分:  $\int \sin(x)dx,$

Matlab 程序:

```
syms x
```

```
z=int(sin(x))
```

例. 计算积分:  $\int a \sin(x)dx,$

Matlab 程序:

```
syms a x
```

```
z=int(a*sin(x),x)
```

访问主页

标题页

◀◀ ▶▶

◀ ▶

第 32 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出



例. 计算积分:  $\int a \sin(x) da,$

Matlab 程序:

```
syms a x
```

```
b=int (a*sin(x) , a)
```

例. 计算积分:  $\int_0^{3\pi} a \sin(x) dx,$

Matlab 程序:

```
syms a x
```

```
b=int (a*sin(x) , x, 0, 3*pi)
```

访问主页

标题页

◀▶

◀▶

第 33 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

例. 计算无穷积分:  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx,$

Matlab 程序:

```
syms x
```

```
b=int(exp(-x*x),-inf,inf)
```

无穷大表示为: **inf**,  $\pi$  表示为: **pi**

访问主页

标题页

◀◀

▶▶

◀

▶

第 34 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

1.  $\int_0^{\infty} e^{-x} dx$

2.  $\int_0^{\pi} x * \cos(x) dx$  (解析法积分和 simpson 积分)

3.  $\int x^2 \cos x dx$

4.  $\int_0^5 e^{-(x+y^2)} dx$

访问主页

标题页

◀◀

▶▶

◀

▶

第 35 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

程序调试（以文件aa.m 为例）

访问主页

标题页

◀◀

▶▶

◀

▶

第 36 页 共 100 页

返回

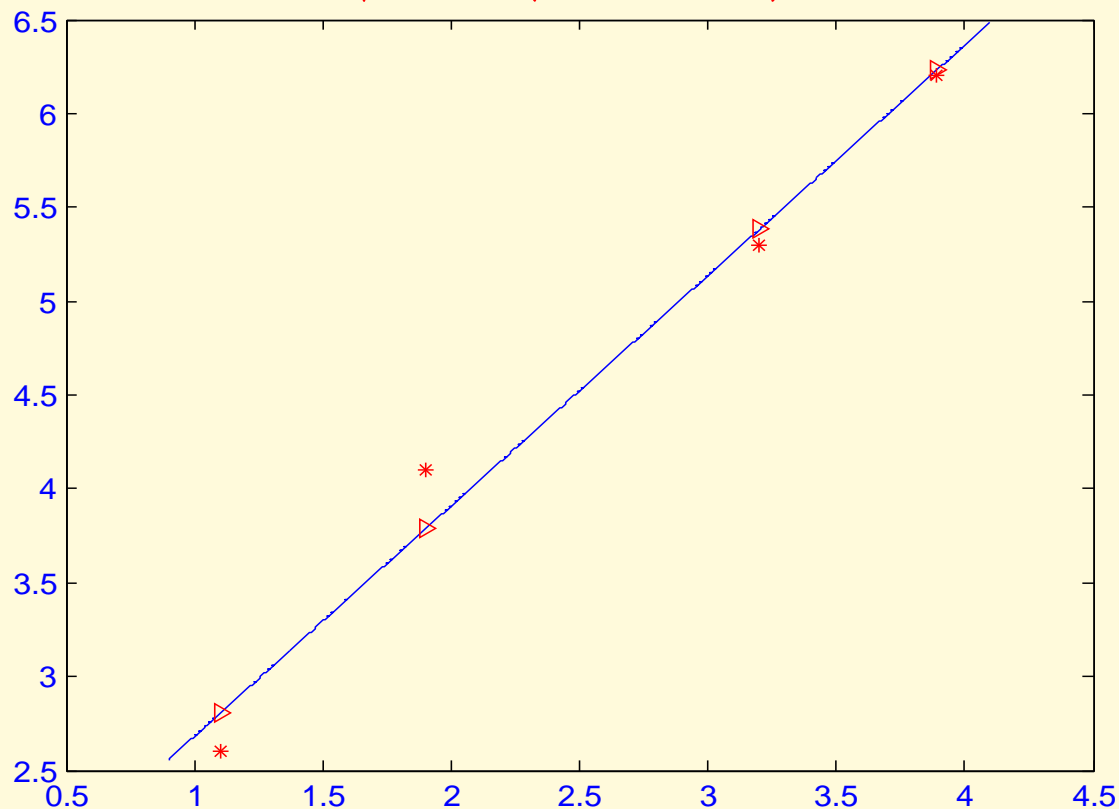
全屏显示

关闭

退出

## 四、最小二乘法

最小二乘法示意图



最小二乘法就是让数据点和直线上相应的点尽可能靠近。

访问主页

标题页

◀

▶

◀

▶

第 37 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

让直线尽可能靠近每一个数据点，其数学描述为：

$$Q = \sum_{i=1}^n (ax_i + b - y_i)^2, \text{ 让 } Q \text{ 最小。}$$

用某一曲线尽可能靠近每一个数据点，其数学描述为：

$$Q = \sum_{i=1}^n (f(x_i) - y_i)^2, \text{ 让 } Q \text{ 最小 (} n \text{ 为数据点的个数)}。$$

如果要确定参数  $a, b$ ，则：

**线性**最小二乘法的例子：  $y = a \sin(x) + be^x$

**非线性**最小二乘法的例子：  $y = \sin(ax) + e^{bx}$

访问主页

标题页

◀◀

▶▶

◀

▶

第 38 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

$Q$  最小的条件:  $\frac{\partial Q}{\partial a} = 0; \quad \frac{\partial Q}{\partial b} = 0$

$$Q = (ax_1 + b - y_1)^2 + (ax_2 + b - y_2)^2 \\ + (ax_3 + b - y_3)^2 + (ax_4 + b - y_4)^2$$

$$\frac{\partial Q}{\partial a} = 2x_1(ax_1 + b - y_1) + 2x_2(ax_2 + b - y_2) \\ + 2x_3(ax_3 + b - y_3) + 2x_4(ax_4 + b - y_4) = 0$$

$$\frac{\partial Q}{\partial b} = 2(ax_1 + b - y_1) + 2(ax_2 + b - y_2) \\ + 2(ax_3 + b - y_3) + 2(ax_4 + b - y_4) = 0$$

$$(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2)a + (x_1 + x_2 + x_3 + x_4)b \\ = x_1y_1 + x_2y_2 + x_3y_3 + x_4y_4$$

$$(x_1 + x_2 + x_3 + x_4)a + 4b = y_1 + y_2 + y_3 + y_4$$

访问主页

标题页

◀ ▶

◀ ▶

第 39 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

Matlab 中解决线性最小二乘 (线性回归) 问题的函数  
为: `lsqlin`

```
k=lsqlin(x,y)
```

$k$  为所求的参数, 为矢量, 在本题即为  $a$  和  $b$

$y$  为所测点的值, 为矢量。

在本题为  $y = [2.6; 4.1; 5.3; 6.2];$

$x$  为测量点的  $a$  和  $b$  的系数值,

在本题,  $a$  的系数值分别为  $x_1, x_2, x_3, x_4,$

$b$  的系数值都为 1

所以  $x$  的输入应为:  $x = [1.1 \ 1; 1.9 \ 1; 3.2 \ 1; 3.89 \ 1];$

访问主页

标题页

◀ ▶

◀ ▶

第 40 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出



Matlab 程序:

```
x=[1.1 1;1.9 1; 3.2 1; 3.89 1];
```

```
y=[2.6;4.1; 5.3; 6.2];
```

```
k = lsqlin(x,y)
```

访问主页

标题页

◀◀ ▶▶

◀ ▶

第 41 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

包括作图在内的完整程序:

```
xx=[1.1 1.9 3.2 3.89]  
x=[1.1 1;1.9 1; 3.2 1; 3.89 1];  
y=[2.6;4.1; 5.3; 6.2];  
k=lsqlin(x,y)  
x1=0.9: 0.005: 4.1;  
y1=k(1)*x1+k(2);  
plot(x1,y1,xx,y,'*r')
```

访问主页

标题页

◀▶

◀▶

第 42 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

例： 已知某反应速率常数  $k$  随反应温度  $1/T$  变化的实验数据如下

$1/RT(*1e-4)$	3.313	3.224	3.140	3.060	2.984
$\ln k$	-4.9370	-4.2864	-3.6119	-2.9528	-2.3314

根据上表，用线性最小二乘法确定公式  $k = Ae^{-E/RT}$  中的常数  $A$  和  $E$ 。式中， $R$  为摩尔气体常数。

$R = 8.3145$ 。

访问主页

标题页

◀ ▶

◀ ▶

第 43 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

对  $k = Ae^{-E/RT}$  式两边取自然对数，得

$$\ln k = \ln A - \frac{1}{RT}E \quad (13)$$

令  $y = \ln k$ ,  $a = \ln A$ ,  $x = -\frac{1}{RT}$

( ?? ) 式变为  $y = a + Ex$

访问主页

标题页

◀◀ ▶▶

◀ ▶

第 44 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

程序:

```
x(:,2)=[3.313; 3.224; 3.140; 3.060; 2.984]
```

```
y=[-4.9370; -4.2864; -3.6119; ...
```

```
-2.9528; -2.33]
```

```
x(:,2)=-1e-4*x(:,2)
```

```
x(:,1)=1;
```

```
AE=lsqlin(x,y)
```

```
A=exp(AE(1))
```

```
E=AE(2)
```

得到  $k = 1.97588 \times 10^9 e^{-79600.22/RT}$

访问主页

标题页

◀◀

▶▶

◀

▶

第 45 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

例. 已知热容和温度的关系为:  $c_p = a + bT + cT^{-2}$

从下面的实验数据计算  $a, b$  和  $c$

T	300	400	500	600	700	900	1000	1500	2000
$c_p$	8.07	8.38	8.56	8.66	8.78	8.84	8.84	8.91	8.92

访问主页

标题页

◀◀ ▶▶

◀ ▶

第 46 页 共 100 页

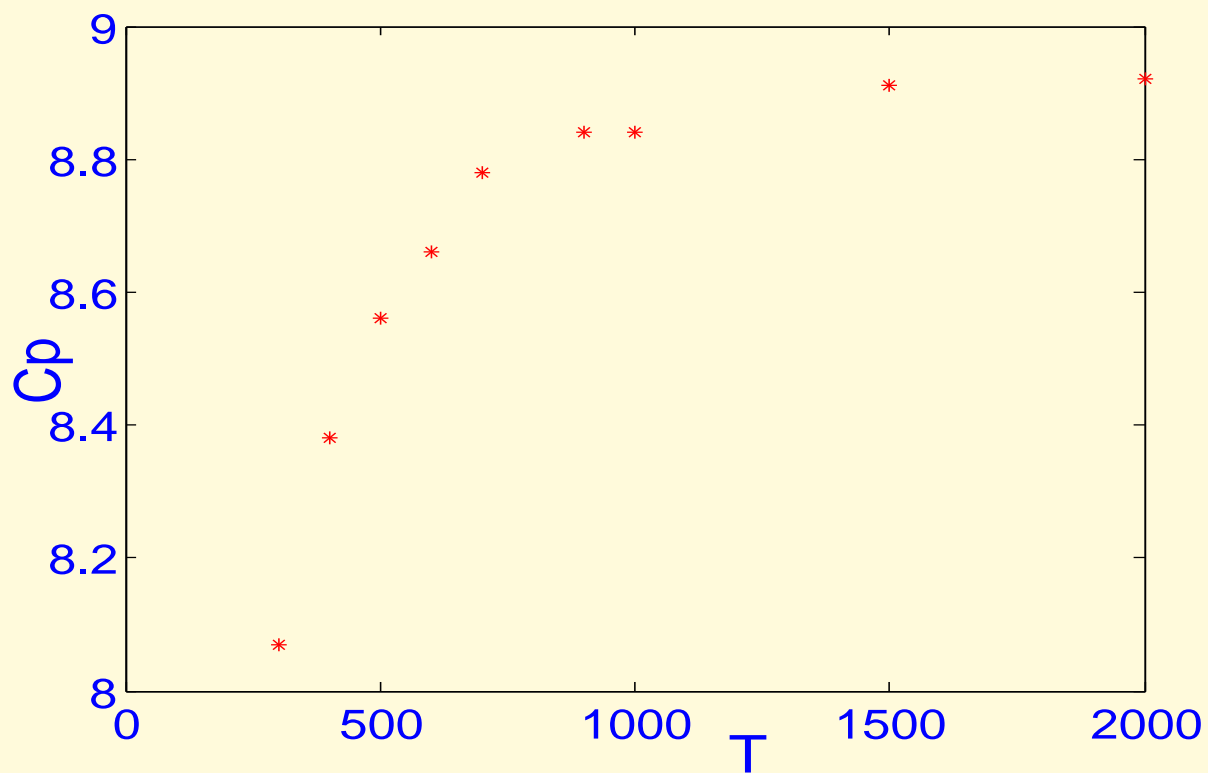
返回

全屏显示

关闭

退出

热容和温度的关系图



访问主页

标题页

◀◀

▶▶

◀

▶

第 47 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

```
t=[300;400;500;600;700;900;1000;1500;2000]
cp=[8.07;8.38;8.56;8.66;8.78;8.84;8.84;...
    8.91;8.92]
c(:,2)=t;
c(:,1)=1;
at=1./t
c(:,3)=at.*at
k = lsqlin(c,cp)
tt=300:0.01:2000;
ccp=k(1)+k(2)*tt+k(3)./tt.^2;
plot(tt,ccp,t,cp,'*r')
```

[访问主页](#)[标题页](#)[<<](#) [>>](#)[<](#) [>](#)[第 48 页 共 100 页](#)[返回](#)[全屏显示](#)[关闭](#)[退出](#)



根据下表确定参数

变量	$y(\times 10^2)$	$x_1$	$x_2(\times 10^{-1})$	$x_3(\times 10^{-1})$
1	.400	.510	.420	.250
2	.400	.430	.250	.390
3	.410	.450	.260	.300
4	.370	.380	.360	.300
5	.375	.450	.340	.380
6	.375	.550	.270	.220
7	.450	.480	.330	.330
8	.400	.400	.320	.460
9	.425	.430	.220	.220
10	.455	.430	.320	.440
11	.405	.410	.460	.310
12	.425	.440	.310	.290
13	.415	.380	.240	.280
14	.430	.400	.320	.180
15	.385	.430	.310	.180

访问主页

标题页

◀◀

▶▶

◀

▶

第 49 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

```

y=[.400; .400; .410; .370; .375; .375;...
    .450; .400; .425; .455;...
    .405; .425; .415; .430; .385];
x(:,2)=[.510; .430; .450; .380; .450;...
    .550; .480; .400; .430; .430;...
    .410; .440; .380; .400; .430];
x(:,3)=[.420; .250; .260; .360; .340;...
    .270; .330; .320; .220; .320;...
    .460; .310; .240; .320; .310];
x(:,4)=[.250; .390; .300; .300; .380;...
    .220; .330; .460; .220; .440;...
    .310; .290; .280; .180; .180];
x(:,1)=1;
x(:,3)=0.1*x(:,3);
x(:,4)=0.1*x(:,4);
y=100*y;
b=lsqlin(x,y)

```

**计算结果:**  $y = 42.97 - 3.907 \times x_1 - 56.74 \times x_2 + 43.90 \times x_3$

[访问主页](#)
[标题页](#)
[◀◀](#)
[▶▶](#)
[◀](#)
[▶](#)

第 50 页 共 100 页

[返回](#)
[全屏显示](#)
[关闭](#)
[退出](#)

练习： $c_p$  和  $T$  的关系为  $c_p = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$ ，根据前面的数据确定参数  $a, b, c, d$

访问主页

标题页

◀◀ ▶▶

◀ ▶

第 51 页 共 100 页

返回

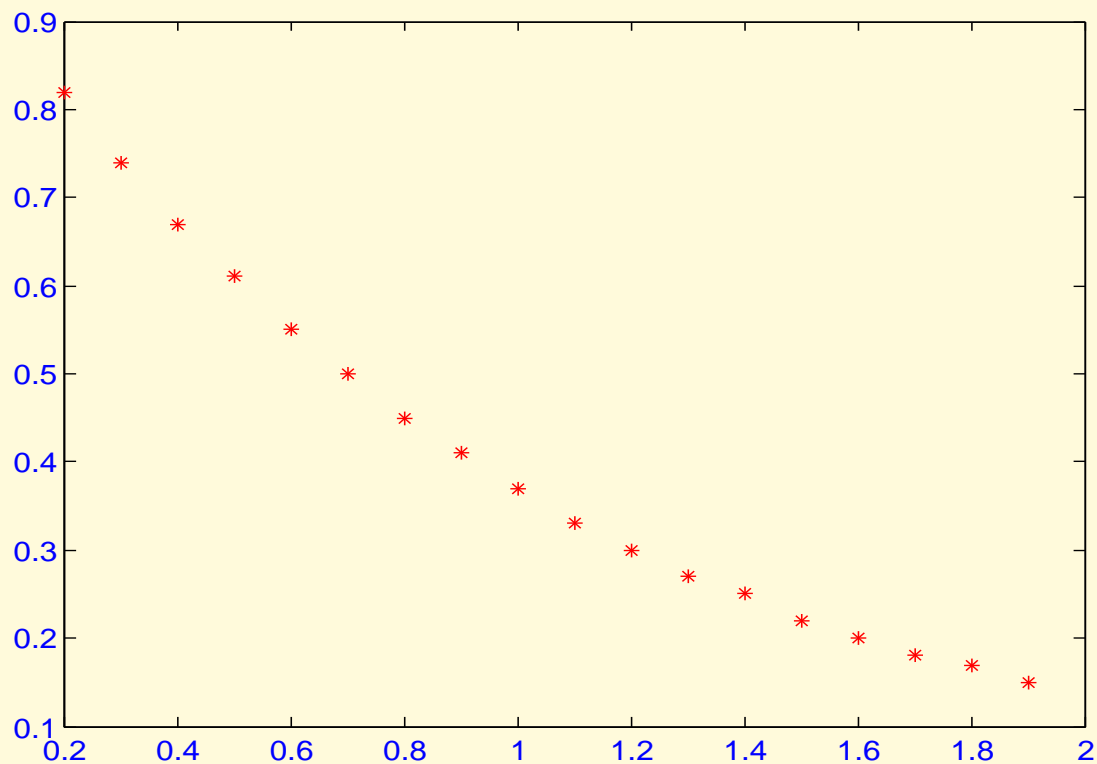
全屏显示

关闭

退出

# 多项式拟合

多项式拟合可以总结出经验规律



[访问主页](#)

[标题页](#)

[◀](#)

[▶](#)

[◀](#)

[▶](#)

第 52 页 共 100 页

[返回](#)

[全屏显示](#)

[关闭](#)

[退出](#)

Matlab 中多项式拟合的函数为: **polyfit**

```
a= polyfit (x,y,n)
```

$x$ 、 $y$  为实验数据,  $n$  为  $n$  次多项式

$a_0, a_1, \dots, a_n$ , 共有  $n+1$  个系数

从多项式系数和自变量得到多项式的值的函数: **polyval**

访问主页

标题页

◀◀

▶▶

◀

▶

第 53 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

## Matlab 程序:

```
time=[0.20;0.30;0.40;0.50;0.60;0.70;...  
      0.80;0.90;1.00;1.10;1.20;1.30;1.40;...  
      1.50;1.60;1.70;1.80;1.90]  
d=[0.82;0.74;0.67;0.61;0.55;0.50;0.45;...  
   0.41;0.37;0.33;0.30;0.27;0.25;0.22;...  
   0.20;0.18;0.17;0.15]  
a=polyfit(time,d,3)  
time1=0.2:0.005:1.9;  
y=polyval(a,time1);  
plot(time1,y,time,d,'*r')
```

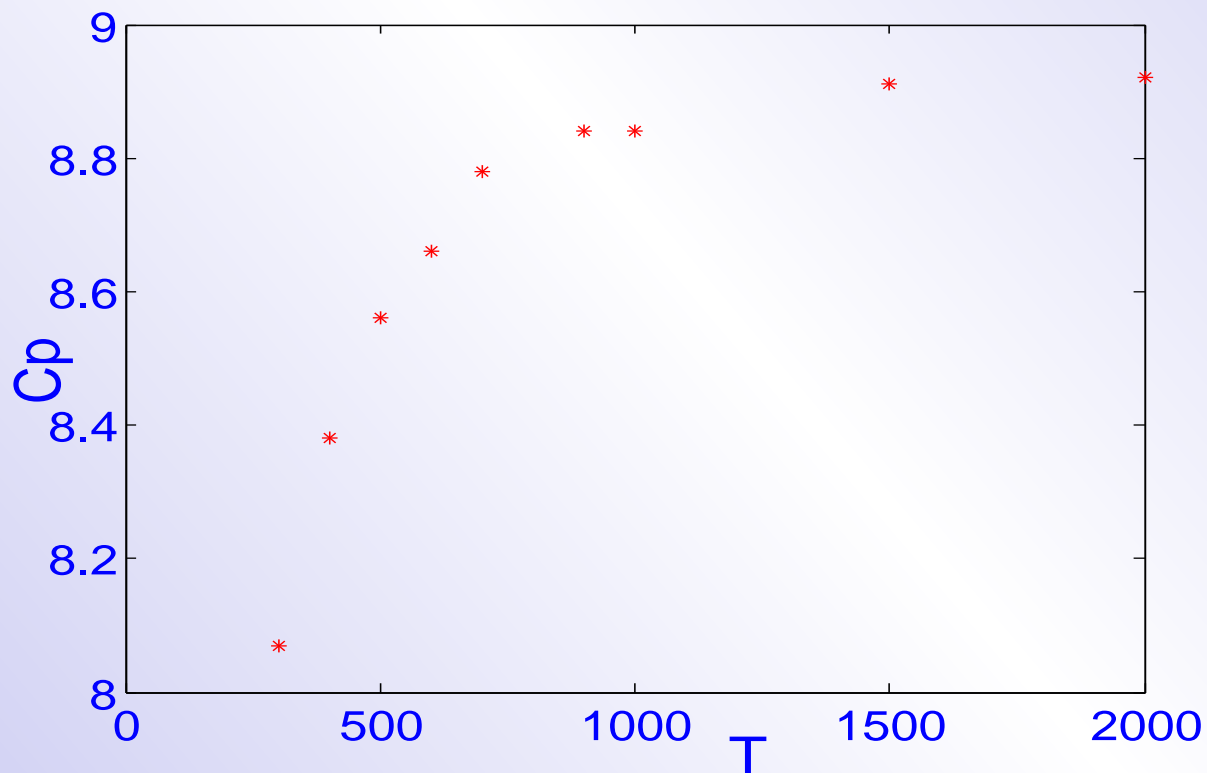
[访问主页](#)[标题页](#)[◀◀](#) [▶▶](#)[◀](#) [▶](#)

第 54 页 共 100 页

[返回](#)[全屏显示](#)[关闭](#)[退出](#)

# 插值

插值是通过已知的数据点，求数据点之间的未知数据



访问主页

标题页

◀◀ ▶▶

◀ ▶

第 55 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

**线性插值:** 即通过两点可得一条直线, 这两点中间的任意点都通过直线方程得到

Matlab 中线性插值函数为: **interp1**

`yy=interp1(x,y, xx)`

**三次样条函数插值:** 三次多项式插值

函数为: **spline**

`yy=spline(x,y, xx)`

$x, y$  为已知数据点,  $xx$  为插值点的坐标,  $yy$  为  $xx$  点对应的值。

访问主页

标题页

◀ ▶

◀ ▶

第 56 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出



例:在热容和温度的关系中,通过插值求下面温度的热容

$T=800; 1100; 1200; 1300; 1400$

线性插值的 Matlab 程序:

```
t=[300;400;500;600;700;900;1000;1500;2000]
```

```
cp=[8.07;8.38;8.56;8.66;8.78;8.84;8.84;...  
    8.91;8.92]
```

```
t1=[800;1100;1200;1300;1400]
```

```
cp1=interp1(t,cp,t1)
```

```
plot(t,cp,'*r',t1,cp1,'<b')
```

访问主页

标题页

◀ ▶

◀ ▶

第 57 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

## 三次样条函数插值的 Matlab 程序:

```
t=[300;400;500;600;700;900;1000;1500;2000]
cp=[8.07;8.38;8.56;8.66;8.78;8.84;8.84;...
    8.91;8.92]
t1=[800;1100;1200;1300;1400]
cp1=spline(t,cp,t1)
plot(t,cp,'*r',t1,cp1,'<b')
```

[访问主页](#)[标题页](#)[<<](#)[>>](#)[<](#)[>](#)[第 58 页 共 100 页](#)[返回](#)[全屏显示](#)[关闭](#)[退出](#)

练习：利用前面的数据，用线性和三次样条函数插值法  
计算温度为 430、670 时的热容值

访问主页

标题页

◀◀

▶▶

◀

▶

第 59 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

# 非线性最小二乘法

和线性最小二乘法不同，非线性最小二乘在对残差求导时不能得到线性方程组

Matlab 非线性最小二乘法函数为：lsqnonlin

```
x=lsqnonlin(fun,x0)
```

```
x=lsqnonlin(fun,x0,lb,ub)
```

```
x=lsqnonlin(fun,x0,lb,ub,options)
```

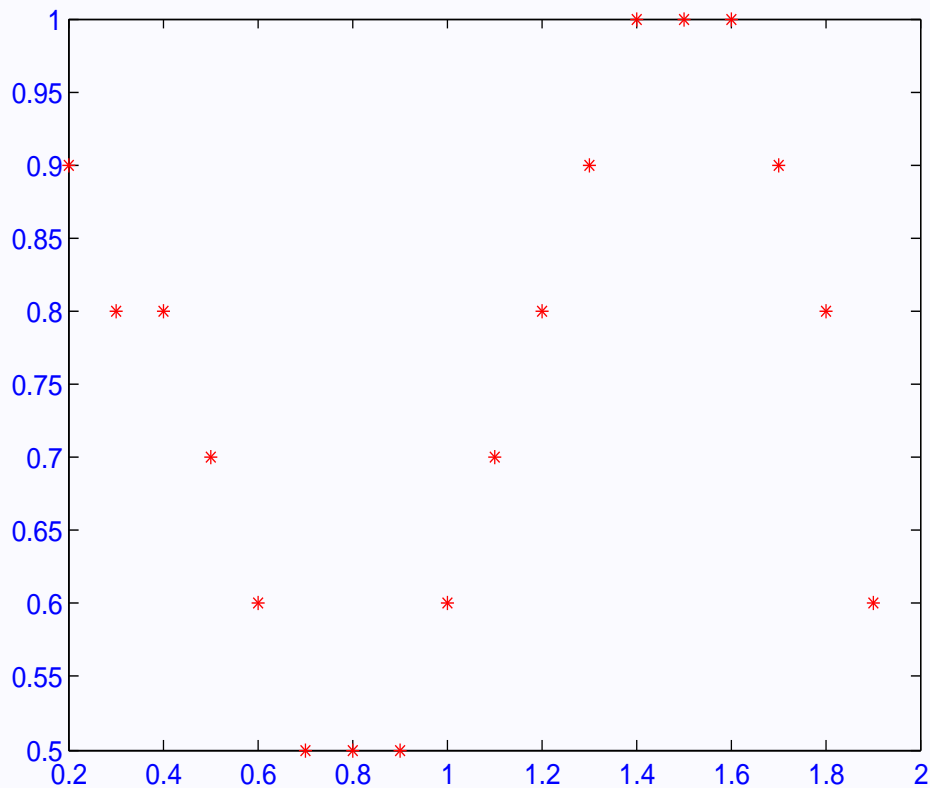
*fun* 为求最小化的函数， $x_0$  为待求变量的初始值，*lb*、*ub* 为待求变量的下、上限，*options* 为最小化的一些选择

[访问主页](#)[标题页](#)[◀◀](#) [▶▶](#)[◀](#) [▶](#)

第 60 页 共 100 页

[返回](#)[全屏显示](#)[关闭](#)[退出](#)

例：用函数  $e^{-at^2} + e^{-b(t-c)^2}$  拟合下图，求  $a$ 、 $b$ 、 $c$



访问主页

标题页

◀◀

▶▶

◀

▶

第 61 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

```

function linear
global t intensity tr
t=[0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0...
    1.1 1.2 1.3 1.4 1.5 1.6 1.7 1.8 1.9];
intensity=[0.9 0.8 0.8 0.7 0.6 0.5 0.5...
0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0 1.0 1.0 0.9 0.8 0.6];
tr=0.2:0.005:1.9;
options=optimset('TolFun',1e-8,'TolX',1e-8);
x=lsqnonlin(@nlinear,[15 17 1.9],[[],[],...
    options])
function zz=nlinear(x)
global t intensity tr
x
zz=exp(-x(1)*t.*t)+exp(-x(2)*(t-x(3)).*...
    (t-x(3)))-intensity;
zz1=exp(-x(1)*tr.*tr)+exp(-x(2)*(tr-x(3)).*...
    (tr-x(3)).*(tr-x(3)));
plot(t,intensity,'r*',tr,zz1)
pause(0.1)
return

```

[访问主页](#)
[标题页](#)
[◀◀](#) [▶▶](#)
[◀](#) [▶](#)

第 62 页 共 100 页

[返回](#)
[全屏显示](#)
[关闭](#)
[退出](#)

```

function linear
global t intensity tr
t=[0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0...
    1.1 1.2 1.3 1.4 1.5 1.6 1.7 1.8 1.9];
intensity=[0.9 0.8 0.8 0.7 0.6 0.5 0.5...
0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0 1.0 1.0 0.9 0.8 0.6];
options=optimset('TolFun',1e-8,'TolX',1e-8);
x=lsqnonlin(@nlinear,[15 17 1.9],[[],[],...
    options)
tr=0.2:0.005:1.9;
zz1=exp(-x(1)*tr.*tr)+exp(-x(2)*...
    (tr-x(3)).*(tr-x(3)));
plot(t,intensity,'r*',tr,zz1)

```

```

function zz=nlinear(x)
global t intensity tr
zz=exp(-x(1)*t.*t)+exp(-x(2)*(t-x(3)).*...
    (t-x(3)))-intensity;
return

```

[访问主页](#)
[标题页](#)
[◀◀](#)
[▶▶](#)
[◀](#)
[▶](#)

第 63 页 共 100 页

[返回](#)
[全屏显示](#)
[关闭](#)
[退出](#)

练习：实验测得某晶体的折射率和波长的关系如下表，  
计算常数  $a, b, c, d$

(a) 如果折射率和波长满足关系：

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}$$

(b) 如果折射率和波长满足关系：

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2 - c} + d\left(\frac{b}{\lambda^2 - c}\right)^2$$

访问主页

标题页

◀◀ ▶▶

◀ ▶

第 64 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出



波长 (微米)	$n_o$ (寻常光)	$n_e$ (非常光)
.2000	1.622630	1.563913
.3000	1.545570	1.498153
.4000	1.524481	1.480244
.5000	1.514928	1.472486
.6000	1.509274	1.468267
.7000	1.505235	1.465601
.8000	1.501924	1.463708
.9000	1.498930	1.462234
1.0000	1.496044	1.460993
1.1000	1.493147	1.459884
1.2000	1.490169	1.458845
1.3000	1.487064	1.457838
1.4000	1.483803	1.456838
1.5000	1.480363	1.455829
1.6000	1.476729	1.454797
1.7000	1.472890	1.453735
1.8000	1.468834	1.452636
1.9000	1.464555	1.451495
2.0000	1.460044	1.450308

[访问主页](#)
[标题页](#)
[◀◀](#)
[▶▶](#)
[◀](#)
[▶](#)

第 65 页 共 100 页

[返回](#)
[全屏显示](#)
[关闭](#)
[退出](#)

```

function nonlinear
global t tt tr ttr n
t=[0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0...
    1.1 1.2 1.3 1.4 1.5 1.6 1.7 1.8 1.9 2.0];
n=[1.56391 1.49815 1.48024 1.47249 1.46827...
    1.4656 1.46371 1.46223 1.46099 1.45988...
    1.45884 1.45784 1.45684 1.45583 1.4548...
    1.45374 1.45264 1.4515 1.45031];
tt=t.*t; tr=0.2:0.005:2.0; ttr=tr.*tr;
options=optimset('TolFun',1e-8,'TolX',1e-8);
abc=lsqnonlin(@nl,[0.15 0.17 0.0 0.09],[[],[],...
    options)
function zz=nl(x)
global t tt tr ttr n
temp=x(2)/(tt-x(3));
temp1=x(2)/(ttr-x(3));
zz=x(1)+temp+x(4)*temp.*temp-n;
zz1=x(1)+temp1+x(4)*temp1.*temp1;
plot(t,n,'r*',tr,zz1)
pause(0.2)
return

```

[访问主页](#)
[标题页](#)
[◀◀](#) [▶▶](#)
[◀](#) [▶](#)

第 66 页 共 100 页

[返回](#)
[全屏显示](#)
[关闭](#)
[退出](#)

## 五、常微分方程组的解法

$$\frac{du}{dt} = f(t, u) \quad (14)$$

初始条件：当  $t = t_0$  时， $u = u_0$

把  $du, dt$  用差分  $\Delta u, \Delta t$  代替，从初始点计算第一点的函

数值可以用等式：
$$\frac{u_1 - u_0}{t_1 - t_0} = f(t_0, u_0),$$

即： $u_1 = u_0 + f(t_0, u_0)(t_1 - t_0)$ ，依次可以计算后面的点。写成通式就是：

$$u_{n+1} = u_n + hf(t_n, u_n)$$

[访问主页](#)[标题页](#)[<<](#)[>>](#)[<](#)[>](#)

第 67 页 共 100 页

[返回](#)[全屏显示](#)[关闭](#)[退出](#)

高阶常微分方程组，通过变量代换变为一阶方程组。

$$\begin{cases} F(y, y', y'', \dots, y^{(n)}, t) = 0 \\ y(0) = y_0, y'(0) = y_1, \dots, y^{(n-1)}(0) = y_{n-1} \end{cases}$$

可以令:

$$y_1 = y', y_2 = y'_1 = y'', y_3 = y'_2 = y''', y_n = y'_{n-1} = y^{(n)}$$

则原方程变为:

$$\begin{cases} F(y, y', y_2, \dots, y_n, t) = 0 \\ y'_1 = y_2 \\ y'_2 = y_3 \\ \dots \\ y'_{n-1} = y_n \end{cases}$$

访问主页

标题页

◀◀ ▶▶

◀ ▶

第 68 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

例：  $a(t)y''' + b(t)y'' + c(t)y' + d(t)y = f(t)$

令： 
$$\begin{cases} y_1 = y' \\ y_2 = y_1' = y'' \\ y_3 = y_2' = y''' \end{cases}$$

则原方程变为：

$$\begin{cases} y' = y_1 \\ y_1' = y_2 \\ y_2' = \frac{f(t) - b(t)y_2 - c(t)y_1 - d(t)y}{a(t)} \end{cases}$$

访问主页

标题页

◀◀

▶▶

◀

▶

第 69 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

Matlab 中解微分方程组的函数为：ode45

```
[t y]=ode45(odefun,[t0 tf],y0,options)
```

$t$  为自变量， $y$  为微分方程组的解， $t_0$  和  $t_f$  为求解的自变量区间， $y_0$  为初始值，options 为解方程的一些参数选择。

访问主页

标题页

◀◀ ▶▶

◀ ▶

第 70 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

例：解方程组

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = x_1 - 0.1x_1x_2 + 0.01t \\ \frac{dx_2}{dt} = -x_2 - 0.02x_1x_2 + 0.04t \\ x_1(0) = 30 \\ x_2(0) = 20 \end{cases}$$

访问主页

标题页

◀◀

▶▶

◀

▶

第 71 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

## 解微分方程组的 Matlab 程序:

```
function diffe
options=odeset('RelTol',1e-6);
[t,x]=ode45(@xp1,[0 20],[30 20],options);
plot(t,x(:,1))
figure
plot(t,x(:,2))

function asas=xp1(t,x)
asas=[x(1)-0.1*x(1)*x(2)+0.01*t;...
-x(2)+0.02*x(1)*x(2)+0.04*t];
return
```

[访问主页](#)[标题页](#)[◀◀](#) [▶▶](#)[◀](#) [▶](#)

第 72 页 共 100 页

[返回](#)[全屏显示](#)[关闭](#)[退出](#)



例：  $y''' + 2y'' + 3y' + 4y = e^{-t}$

初始条件：  $t = 0, y = 0.25, y' = 0, y'' = 0$

令： 
$$\begin{cases} y' = y_1 \\ y_1' = y'' = y_2 \\ y_2' = y''' = e^{-t} - 2y_2 - 3y_1 - 4y \end{cases}$$

```
function diffe
```

```
options=odeset('RelTol',1e-5);
```

```
[tt,yy]=ode45(@xprim1,[0 20],[0.25 0 0],options);
```

```
plot(tt,yy)
```

```
function xprim=xprim1(tt,yy)
```

```
xprim=[yy(2);...
```

```
        yy(3);...
```

```
        exp(-tt)-2*yy(3)-3*yy(2)-4*yy(1)];
```

访问主页

标题页

◀ ▶

◀ ▶

第 73 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

Matlab 中解析法解微分方程组的函数为: **dsolve**

```
r=dsolve('eq1','eq2',...,'c1','c2',...,'v')
```

$v$  为自变量, 省缺时用  $t$  做自变量。exp1、exp2 等为微分方程组的表达式,  $c1$ 、 $c2$  等为初始条件

表达式中,  $Dx$  表示  $\frac{dx}{dv}$ ,  $D2x$  表示  $\frac{d^2x}{dv^2}$ , 依此类推

访问主页

标题页

◀◀

▶▶

◀

▶

第 74 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

例：求解微分方程  $\frac{dx}{dt} = -ax$

```
x=dsolve('Dx =-a*x')
```

$$\frac{d^2x}{dt^2} = t$$

```
x=dsolve('D2x=t')
```

$$\begin{cases} \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + y^2 = 1 \\ y(0) = 0 \end{cases}$$

```
y = dsolve('(Dy)^2 + y^2 = 1','y(0)= 0')
```

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = y \\ \frac{dy}{dt} = -x \end{cases}$$

```
S=dsolve('Dx =y','Dy = -x')
```

[访问主页](#)[标题页](#)[◀◀](#) [▶▶](#)[◀](#) [▶](#)

第 75 页 共 100 页

[返回](#)[全屏显示](#)[关闭](#)[退出](#)

例：  $y''' + 2y'' + 3y' + 4y = e^{-t}$

初始条件：  $t = 0, y = 0.25, y' = 0, y'' = 0$

$y = \text{dsolve}('D3y+2*D2y+3*Dy+4*y=\exp(-t)', \dots$

$'y(0)=0.25', 'D1y(0)=0', 'D2y(0)=0')$

访问主页

标题页

◀◀ ▶▶

◀ ▶

第 76 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

## 练习：解微分方程

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= B_y M_z - B_z M_y \\ \frac{dM_y}{dt} &= -B_z M_x - B_x M_z \\ \frac{dM_z}{dt} &= B_x M_y - B_y M_x \\ \frac{dP_x}{dt} &= P_y(B_z + JM_z) - P_z(B_y + JM_y) \\ \frac{dP_y}{dt} &= -P_z(B_x + JM_x) - P_x(B_z + JM_z) \\ \frac{dP_z}{dt} &= P_x(B_y + JM_y) - P_y(B_x + JM_x)\end{aligned}\tag{15}$$

[访问主页](#)[标题页](#)[◀](#) [▶](#)[◀](#) [▶](#)

第 77 页 共 100 页

[返回](#)[全屏显示](#)[关闭](#)[退出](#)

$$B_x = 4 * e^{-(t-2)^2/0.07} \times \sin(1.5t)$$

$$B_y = 4 * e^{-(t-2)^2/0.07} \times \cos(1.5t)$$

$$B_z = 0.2t$$

$$J = 1$$

时间区间为: [0 20]

M 的初始值: [0 0 -2]

P 的初始值: [0 0 0]

练习 2: 用两种方法解微分方程

$$y'' + y = x \cos 2x, \quad y(0) = 1, \quad y'(0) = 0$$

访问主页

标题页

◀◀ ▶▶

◀ ▶

第 78 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

## 六、Fourier 变换

函数  $f(x)$  可以展开为正弦和余弦函数的叠加。

$$f(x) = \int_0^{\infty} A(\omega) \cos \omega x d\omega + \int_0^{\infty} B(\omega) \sin \omega x d\omega$$

$$A(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \cos \omega x dx$$

$$B(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \sin \omega x dx$$

复数形式的 Fourier 变换:

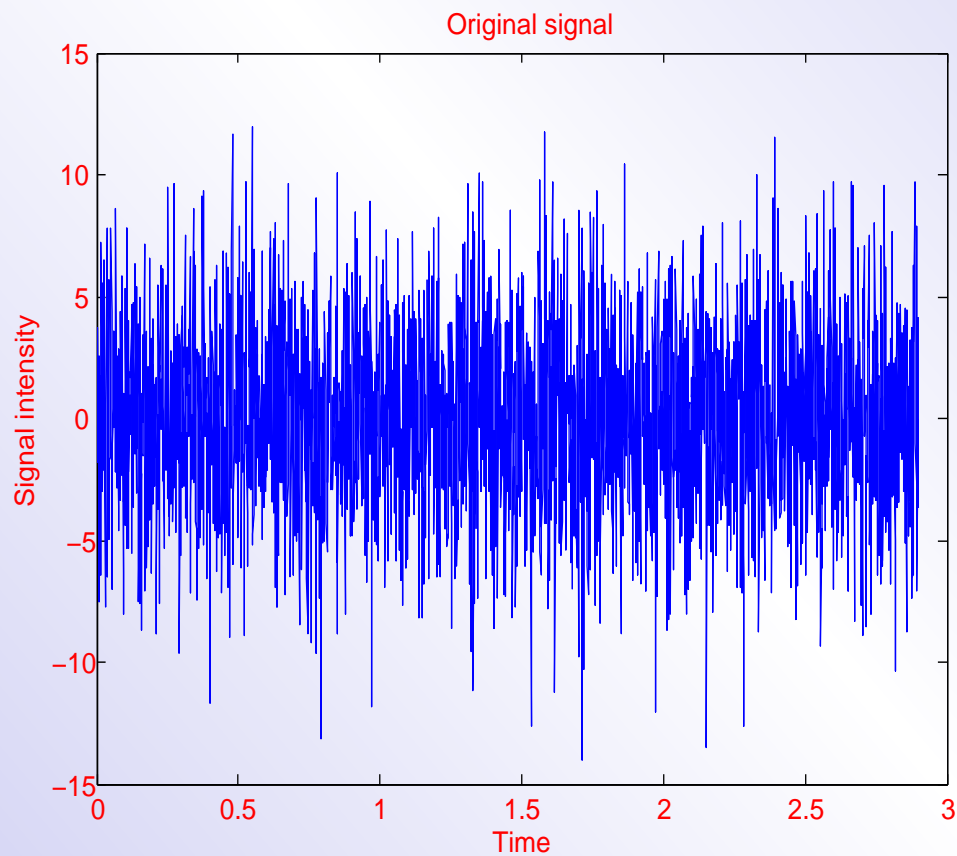
$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} C(\omega) e^{i\omega x} d\omega; \quad C(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-i\omega x} dx$$

[访问主页](#)[标题页](#)[◀](#)[▶](#)[◀](#)[▶](#)

第 79 页 共 100 页

[返回](#)[全屏显示](#)[关闭](#)[退出](#)

## 与时间相关的信号



访问主页

标题页

◀ ▶

◀ ▶

第 80 页 共 100 页

返回

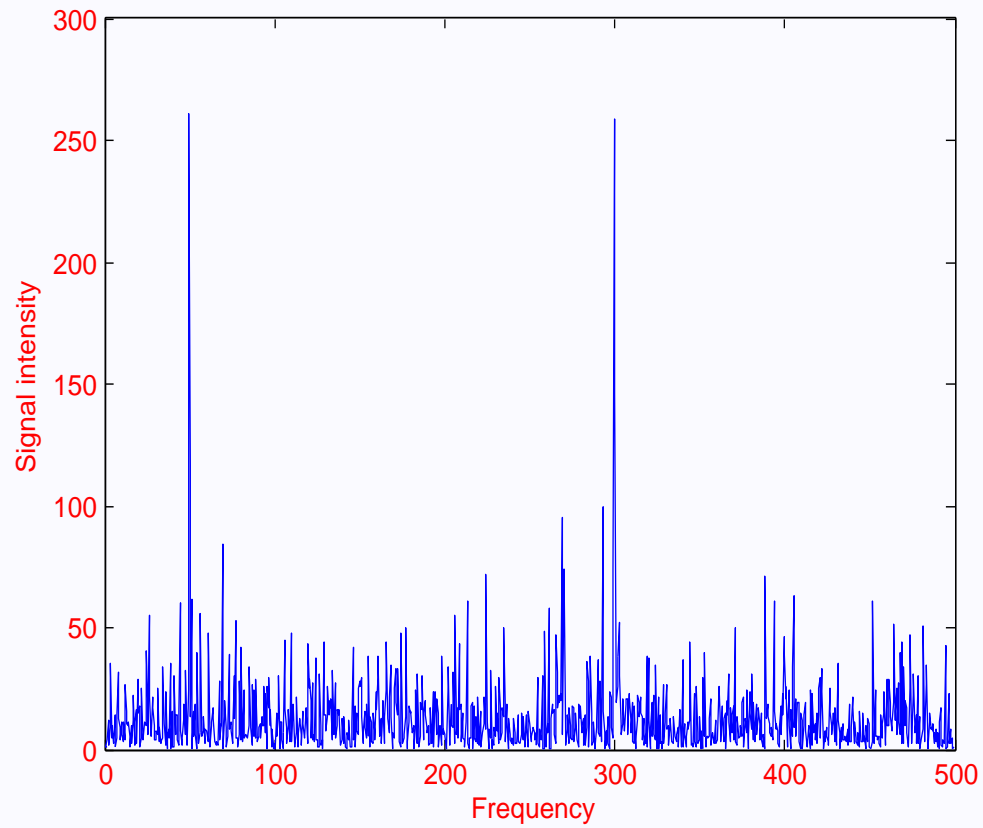
全屏显示

关闭

退出



# 频谱



访问主页

标题页

◀◀

▶▶

◀

▶

第 81 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

Matlab 中快速 Fourier 变换的函数为: **fft**

```
dt=0.001;  
t=0:dt:2.9;  
x=sin(2*pi*50*t)+sin(2*pi*300*t);  
f=x+3.5*randn(1,length(t));  
subplot(211);plot(t,f)  
title('Original signal')  
xlabel('Time')  
ylabel('Signal intensity')  
y=fft(f,2048);  
p=y.*conj(y)/2048;  
ff=(0:1023)/dt/2048;  
subplot(212);plot(ff,p(1:1024))  
xlabel('Frequency')  
ylabel('Signal intensity')
```

[访问主页](#)

[标题页](#)

[◀◀](#) [▶▶](#)

[◀](#) [▶](#)

第 82 页 共 100 页

[返回](#)

[全屏显示](#)

[关闭](#)

[退出](#)

## 七、图形处理

### plot

```
plot(Y)
```

```
plot(X1,Y1,...)
```

```
plot(X1,Y1,LineSpec,...)
```

```
plot(...,'PropertyName',PropertyValue,...)
```

```
plot(axes_handle,...)
```

```
h = plot(...)
```

```
hlines = plot('v6',...)
```

[访问主页](#)[标题页](#)[◀◀](#) [▶▶](#)[◀](#) [▶](#)[第 83 页 共 100 页](#)[返回](#)[全屏显示](#)[关闭](#)[退出](#)

b blue	. point	- solid
g green	o circle	: dotted
r red	x x-mark	-. dashdot
c cyan	+ plus	-- dashed
m magenta	* star	(none) no line
y yellow	s square	
k black	d diamond	
	v triangle (down)	
	^ triangle (up)	
	< triangle (left)	
	> triangle (right)	
	p pentagram	
	h hexagram	

[访问主页](#)
[标题页](#)
[<<](#)
[>>](#)
[<](#)
[>](#)

第 84 页 共 100 页

[返回](#)
[全屏显示](#)
[关闭](#)
[退出](#)

```
x = -pi:pi/10:pi;  
y = tan(sin(x)) - sin(tan(x));  
plot(x,y,'--rs','LineWidth',2,...  
      'MarkerEdgeColor','k',...  
      'MarkerFaceColor','g',...  
      'MarkerSize',10)
```

[访问主页](#)[标题页](#)[◀◀](#) [▶▶](#)[◀](#) [▶](#)[第 85 页 共 100 页](#)[返回](#)[全屏显示](#)[关闭](#)[退出](#)

```

x = -pi:.1:pi;
y = sin(x);
plot(x,y)
set(gca,'XTick',-pi:pi/2:pi)
set(gca,'XTickLabel',{'-pi','-pi/2',...
    '0','pi/2','pi'})

```

```

=====
x = -pi:.1:pi;
y = sin(x);
plot(x,y)
xlabel('-\pi \leq \Theta \leq \pi')
ylabel('sin(\Theta)')
title('Plot of sin(\Theta)')
text(-pi/4,sin(-pi/4),'\leftarrow ...
    sin(-\pi\div4)',...
    'HorizontalAlignment','left')

```

[访问主页](#)
[标题页](#)
[<<](#) [>>](#)
[<](#) [>](#)

第 86 页 共 100 页

[返回](#)
[全屏显示](#)
[关闭](#)
[退出](#)

# 改变坐标轴的性质：

```
set(gcf,'DefaultAxesPropertyName',...  
    PropertyValue,...)  
'TickDir','in'  
'xcolor','b'  
'xdir','reverse'  
'FontAngle','italic'  
'fontsize',15  
'box','on'  
'GridLineStyle',':'  
'FontName','楷体_GB2312'  
'xGrid','on'  
'LineWidth',2
```

[访问主页](#)[标题页](#)[◀◀](#) [▶▶](#)[◀](#) [▶](#)

第 87 页 共 100 页

[返回](#)[全屏显示](#)[关闭](#)[退出](#)

## 多图：subplot

```
x=0:0.1:10;  
y=sin(x);  
y1=cos(x);  
y2=exp(-x);  
y3=exp(-(x-5).*(x-5));  
subplot(221),plot(x,y)  
subplot(222),plot(x,y1)  
subplot(223),plot(x,y2)  
subplot(224),plot(x,y3)
```

[访问主页](#)[标题页](#)[◀◀](#)[▶▶](#)[◀](#)[▶](#)[第 88 页 共 100 页](#)[返回](#)[全屏显示](#)[关闭](#)[退出](#)



```
x=0:0.1:10;  
  
y=sin(x);  
  
y1=cos(x);  
  
y2=exp(-x);  
  
subplot(311),plot(x,y)  
  
subplot(312),plot(x,y1)  
  
ylabel('Signal intensity','fontsize',15)  
  
subplot(313),plot(x,y2)  
  
xlabel('Time','fontsize',15)
```

[访问主页](#)[标题页](#)[◀◀](#) [▶▶](#)[◀](#) [▶](#)

第 89 页 共 100 页

[返回](#)[全屏显示](#)[关闭](#)[退出](#)

```
x=0:0.1:10;  
  
y=sin(x);  
  
y1=cos(x);  
  
y2=exp(-x);  
  
subplot(2,2,[1 3]),plot(x,y)  
  
subplot(2,2,2),plot(x,y1)  
  
subplot(2,2,4),plot(x,y2)
```

[访问主页](#)[标题页](#)[◀◀](#) [▶▶](#)[◀](#) [▶](#)

第 90 页 共 100 页

[返回](#)[全屏显示](#)[关闭](#)[退出](#)

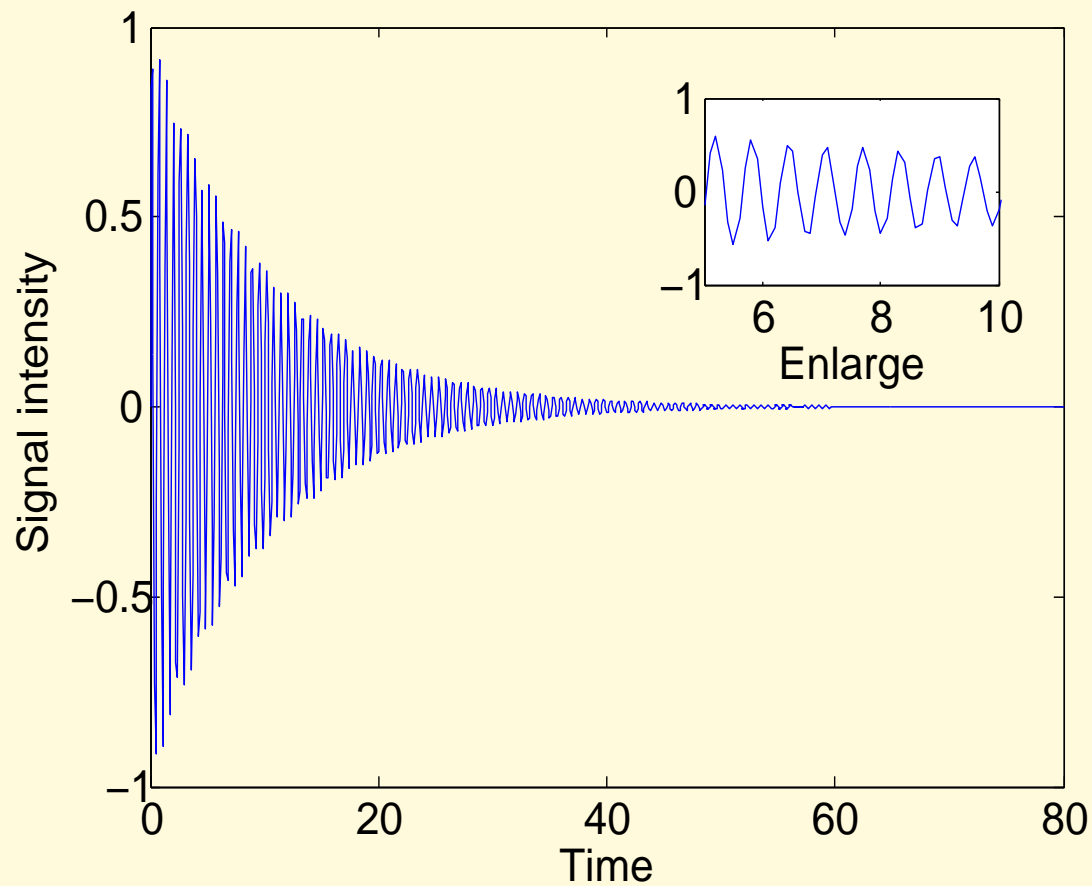
```
x=0:0.1:10;  
  
y=sin(x);  
  
y1=cos(x);  
  
y2=exp(-x);  
  
subplot(2,2,1:2),plot(x,y)  
  
subplot(2,2,3),plot(x,y1)  
  
subplot(2,2,4),plot(x,y)
```

[访问主页](#)[标题页](#)[◀◀](#) [▶▶](#)[◀](#) [▶](#)

第 91 页 共 100 页

[返回](#)[全屏显示](#)[关闭](#)[退出](#)

# 图中图



访问主页

标题页

◀ ▶

◀ ▶

第 92 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

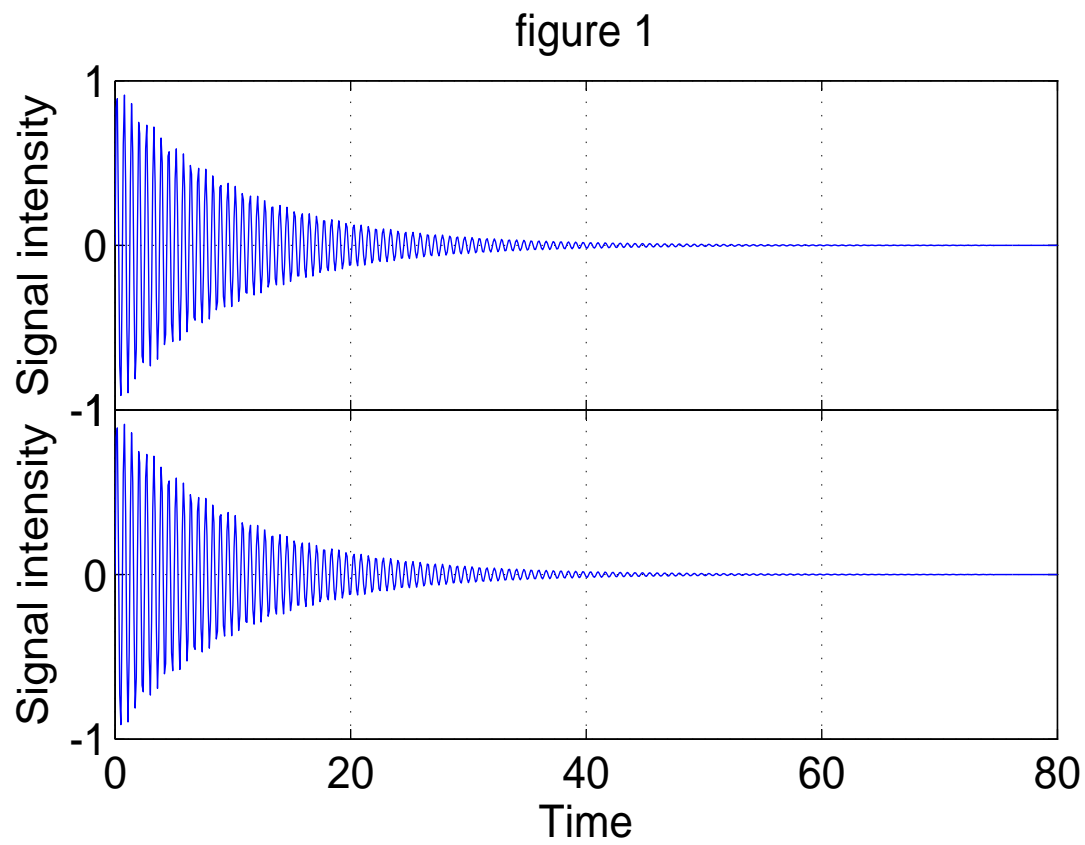
```
x=0:0.1:80;  
y=sin(10*x).*exp(-0.1*x);  
plot(x,y)  
xlabel('Time','fontsize',15)  
ylabel('Signal intensity','fontsize',15)  
set(gca,'fontsize',15,'box','on')  
axes('position',[0.60,0.65,0.25,0.20])  
plot(x,y)  
xlabel('Enlarge','fontsize',15)  
set(gca,'fontsize',15,'box','on')  
xlim([5 10])
```

[访问主页](#)[标题页](#)[◀◀](#) [▶▶](#)[◀](#) [▶](#)

第 93 页 共 100 页

[返回](#)[全屏显示](#)[关闭](#)[退出](#)

# 图中图



访问主页

标题页

◀◀ ▶▶

◀ ▶

第 94 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

```
x=0:0.1:80;  
y=sin(10*x).*exp(-0.1*x);  
y1=sin(10*x).*exp(-0.1*x);  
figure  
axes('position',[0.13,0.15,0.8,0.35])  
plot(x,y)  
xlabel('Time','fontsize',15)  
ylabel('Signal intensity','fontsize',15)  
set(gca,'fontsize',15,'xgrid','on',...  
    'ygrid','on')  
axes('position',[0.13,0.5,0.8,0.35])  
plot(x,y1)  
ylabel('Signal intensity','fontsize',15)  
set(gca,'fontsize',15,'xgrid','on',...  
    'ygrid','on','XTickLabel',{})  
title('figure 1','fontsize',15)
```

[访问主页](#)[标题页](#)[◀◀](#) [▶▶](#)[◀](#) [▶](#)

第 95 页 共 100 页

[返回](#)[全屏显示](#)[关闭](#)[退出](#)

## 三维图 1. waterfall

`waterfall(X,Y,Z)`

X 对应于 Z 的列, Y 对应于 Z 的行

Z 的值和颜色值相对应

```
[x1,y1]=meshgrid(0:0.1:10,1:0.5:4);  
z1=exp(-(x1-5).*(x1-5)).*...  
    exp(-(y1-2).*(y1-2));  
waterfall(x1,y1,z1)
```

访问主页

标题页

◀◀ ▶▶

◀ ▶

第 96 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出



## 三维图 2. contour (等值线图)

```
contour(X,Y,Z)
```

```
[X,Y] = meshgrid(-2:.2:2,-2:.2:3);
```

```
Z = X.*exp(-X.^2-Y.^2);
```

```
[C,h] = contour(X,Y,Z);
```

```
set(h,'ShowText','on','TextStep',...
```

```
    get(h,'LevelStep')*2)
```

```
colormap cool
```

[访问主页](#)[标题页](#)[<<](#)[>>](#)[<](#)[>](#)

第 97 页 共 100 页

[返回](#)[全屏显示](#)[关闭](#)[退出](#)

## 三维图 3. surface (界面图)

```
surface(Z)
```

```
surface(Z,C)
```

```
surface(X,Y,Z)
```

```
surface(X,Y,Z,C)
```

```
surface(...'PropertyName',PropertyValue,...)
```

```
h = surface(...)
```

```
[x,y]=meshgrid(0:0.1:10,-1:0.02:5);
```

```
z=exp(-(x-5).*(x-5)).*exp(-(y-2).*(y-2));
```

```
surface(x,y,z)
```

[访问主页](#)[标题页](#)[<<](#) [>>](#)[<](#) [>](#)[第 98 页 共 100 页](#)[返回](#)[全屏显示](#)[关闭](#)[退出](#)

## 三维图 4. mesh (网格图)

```
mesh(X,Y,Z)
```

```
mesh(Z)
```

```
mesh(...,C)
```

```
mesh(...,'PropertyName',PropertyValue,...)
```

```
mesh(axes_handles,...)
```

```
meshc(...)
```

```
meshz(...)
```

```
h = mesh(...)
```

```
h = meshc(...)
```

```
h = meshz(...)
```

```
[x,y]=meshgrid(0:0.1:10,-1:0.02:5);  
z=exp(-(x-5).*(x-5)).*exp(-(y-2).*(y-2));  
mesh(x,y,z)
```

[访问主页](#)[标题页](#)[◀◀](#) [▶▶](#)[◀](#) [▶](#)[第 99 页 共 100 页](#)[返回](#)[全屏显示](#)[关闭](#)[退出](#)

# 练习

1、在一张图纸上画多图(2×2):

$y=\sin(x)$ ,  $x$  的区间为  $[0, 6.28]$

$y=\cos(x)$ ,  $x$  的区间为  $[0, 6.28]$

$y=\exp(-x*x)$ ,  $x$  的区间为  $[-3, 3]$

$x$  的坐标轴为 Time/fs, 字号为 28 号斜体,  $y$  的坐标轴为函数名 (如  $\sin(x)$  等), 字号为 28 号正体, 上面两个函数水平并列放置, 下面的函数 (exp) 单独放置在一行。

访问主页

标题页

◀◀

▶▶

◀

▶

第 100 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

## 练习

2、画图  $y=x*\exp(-x*x)*\sin(20x)$ ,  $x$  的区间为  $[-10,10]$ , 并局部放大  $[-2,2]$ 。

3、画函数  $y=2*\exp(-x*x)$  追赶并超过函数  $y=\exp(-x*x/2)$  的动画。开始时, 两者的位置相差 2。从  $x=-3$  进入画面, 移动到  $x=50$  结束, 并保存为动画文件。

4、画函数  $y = x * \exp(-\sqrt{x^2 + y^2})$  的三维图 (waterfall, surf, contour, mesh)

[访问主页](#)[标题页](#)[<<](#) [>>](#)[<](#) [>](#)

第 101 页 共 100 页

[返回](#)[全屏显示](#)[关闭](#)[退出](#)

## 八、输入输出数据

### 1. 输入数据 load

```
a=load('filename')
```

### 2. 输出数据 save

```
save filename var1 var2 ... -ascii
```

访问主页

标题页

◀◀

▶▶

◀

▶

第 102 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

## 九、Gaussian 03 的使用



Gaussian 03 的输入



Gaussian 03 输出

访问主页

标题页



第 103 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

甲烷的输入:

```
%CHK =E:\CH4
```

```
#P Hf/sto-3g Pop=Full
```

CH4

```
0 1
```

```
C
```

```
H 1 CH
```

```
H 1 CH 2 HCH
```

```
H 1 CH 2 HCH 3 120.0
```

```
H 1 CH 2 HCH 3 -120.0
```

Variables:

CH=1.09

HCH=109.5

访问主页

标题页

◀◀ ▶▶

◀ ▶

第 104 页 共 100 页

返回

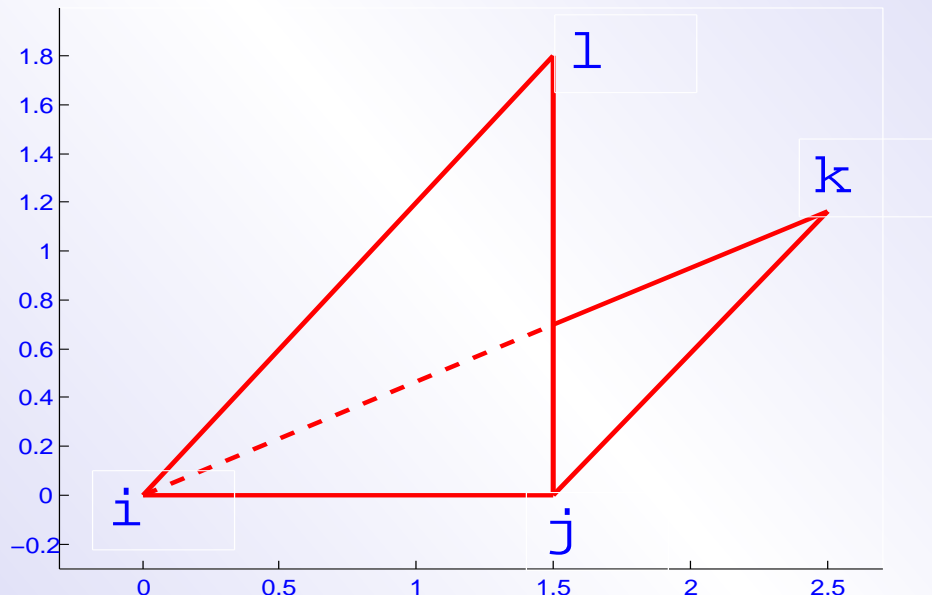
全屏显示

关闭

退出



# 二面角的确定



$l$  为要确定坐标的原子编号,  $l$  原子的二面角为  $lij/ijk$ ,  
二面角  $\leq 180^0$ ,  $l$  在平面  $ijk$  右手螺旋正向, 二面角为  
正, 否则为负, 当  $l$  和  $ijk$  共面时, 如果  $l$  和  $k$  在线段  
 $ij$  同一侧, 则二面角为  $0^0$ , 否则为  $180^0$

访问主页

标题页

◀ ▶

◀ ▶

第 105 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

# 虚原子的使用(NH<sub>3</sub> 的输入)

```
%CHK =E:\NH3
```

```
#P Hf/sto-3g Pop=Full
```

```
NH3
```

```
0 1
```

```
N
```

```
X 1 1.0
```

```
H 1 NH 2 HNX
```

```
H 1 NH 2 HNX 3 120.0
```

```
H 1 NH 2 HNX 3 -120.0
```

```
Variables:
```

```
NH=1.09
```

```
HNX=109.5
```

[访问主页](#)[标题页](#)[◀◀](#) [▶▶](#)[◀](#) [▶](#)

第 106 页 共 100 页

[返回](#)[全屏显示](#)[关闭](#)[退出](#)

## 更复杂的例子(Cp<sub>2</sub>Fe 的输入)

```
%chk=e:\Cp2Fe  
#p hf/LanL2MB opt(maxcyc=800) Pop=Full
```

Cp2Fe

```
0 1  
Fe  
X 1 2.0  
X 1 r1 2 90.  
X 1 r1 2 90. 3 180.  
C 3 r2 1 90. 2 180.  
C 3 r2 1 90. 5 d  
C 3 r2 1 90. 6 d  
C 3 r2 1 90. 7 d  
C 3 r2 1 90. 8 d  
C 4 r2 1 90. 5 180.  
C 4 r2 1 90. 10 d  
C 4 r2 1 90. 11 d  
C 4 r2 1 90. 12 d  
C 4 r2 1 90. 13 d  
H 5 r3 6 126. 3 180.  
H 6 r3 5 126. 3 180.  
H 7 r3 6 126. 3 180.  
H 8 r3 7 126. 3 180.  
H 9 r3 8 126. 3 180.  
H 10 r3 11 126. 4 180.  
H 11 r3 10 126. 4 180.  
H 12 r3 11 126. 4 180.  
H 13 r3 12 126. 4 180.  
H 14 r3 13 126. 4 180.
```

```
r1=1.60  
r2=0.95  
r3=1.1  
d=72.
```

访问主页

标题页

◀ ▶

◀ ▶

第 107 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出

访问主页

标题页



第 108 页 共 100 页

返回

全屏显示

关闭

退出