Einführung: Computational Chemistry Übungsblätter

1. **a) Fakultät**
   Schreiben Sie ein Programm zur Berechnung der Fakultät. Benutzen Sie hierzu die Definitionsgleichung:

   $$n! = 1 * 2 * 3 * ... * n \tag{1}$$

   Die Berechnung der Fakultät erfolgt in einer Funktion (fak) und die Ein-/Ausgabe im Hauptprogramm. Schreiben Sie die Funktion (fak) in die Datei fak.f und das Hauptprogramm in die Datei fakultaet.f. Das ausführbare Programm (fak) erhalten Sie durch Übersetzung mit folgendem Befehl:
   gfortran fak.f fakultaet.f -o fak

   Beachten Sie auch $0! = 1$.

   b) Binomialkoeffizient
   Benutzen Sie die Funktion zur Berechnung der Fakultät (fak in fak.f) zur Bestimmung des Binomialkoeffizienten:

   $$\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!} \tag{2}$$

2. **Dateizugriff**
   Schreiben Sie ein Programm „trigo“, das die trigonometrischen Funktionen (sin, cos, tan) für ein vorgegebenes Intervall und eine vorgegebene Schrittweite tabellarisch in die Datei „trigo.dat“ speichert.

   Für ein Intervall von 0 bis 0.4 und einer Schrittweite von 0.1 sieht die Ausgabe z.B. wie folgt aus:

   ```
   0.000000E+00   0.000000E+00   0.100000E+01   0.000000E+00
   0.100000E+00   0.998334E-01   0.995004E+00   0.100335E+00
   0.200000E+00   0.198669E+00   0.980067E+00   0.202710E+00
   0.300000E+00   0.295520E+00   0.955336E+00   0.309336E+00
   0.400000E+00   0.389418E+00   0.921061E+00   0.422793E+00
   ```

3. **Plot**
   Verwenden Sie das Programm ”trigo” um eine Datei mit den trigonometrischen Funktionen (sin, cos, tan) im Bereich von 0 bis 2π zu erzeugen.

   Mit dem Programm ”xmgr” lassen sich die Funktionen grafisch darstellen. Ändern Sie den Betrachtungsausschnitt, führen Sie eine Achsbeschriftung ein, etc.

   Stellen Sie die Funktionen auch mit dem Programm ”gnuplot” dar. Tipp:

   ```
   plot "datei" using 1:2 with linespoints
   replot "datei" u 1:3 w lp
   ```

   Manual für xmgr: firefox /usr/X11R6/lib/X11/xmgr/doc/xmgr.html

4. **Trapezregel (numerische Integration)**
Bei der numerischen Integration einer Funktion $f(x)$ wird der Integrationsbereich $[a, b]$ $(a \leq b)$ in n Teilintervalle $(n \geq 1)$ der Größe Δx unterteilt:

$$\Delta x = (b - a)/n \tag{3}$$

Der Wert des Integrals über den gesamten Integrationsbereich $[a, b]$ ergibt sich damit zunächst als Summe der Integrale über die Teilintervalle:

$$\int_a^b f(x)\,\mathrm{dx} = \sum_{\mathrm{k=1}}^{\mathrm{n}} \int_{\mathrm{x_{k-1}}}^{\mathrm{x_k}} \mathrm{f(x)\,dx} \tag{4}$$

wobei die Integrationsgrenzen durch die Stützpunkte $x_k = a + k \cdot \Delta x$, $k = 0, 1, \ldots, n-1, n$ gegeben sind (einschließlich der Randpunkte $a = x_0$ und $b = x_n$). Wird nun jedes Teilintegral durch den Flächeninhalt eines Trapezes angenähert,

$$\int_{x_i}^{x_j} f(x)\,\mathrm{dx} = \Delta \mathrm{x}\,[\mathrm{f(x_i) + f(x_j)}]/2\,, \tag{5}$$

dann ergibt sich für das gesamte Integral:

$$\begin{aligned}
\int_a^b f(x)\,\mathrm{dx} &= \sum_{k=1}^{n} \int_{x_{k-1}}^{x_k} f(x)\,\mathrm{dx} &(6)\\
&= \sum_{k=1}^{n} \Delta x\,[f(x_{k-1}) + f(x_k)]/2 &(7)\\
&= \left\{ \frac{f(a)}{2} + \sum_{k=1}^{n-1} f(x_k) + \frac{f(b)}{2} \right\} \Delta x &(8)
\end{aligned}$$

Schreiben Sie ein Programm zur numerischen Integration der Funktion $f(x) = \sin(x)$ im Intervall $[a, b]$ unter Verwendung der Formel (8). Beispiele:

$$\int_0^1 \sin(x)\,\mathrm{dx} = 0.45969769413186028260$$

$$\int_0^2 \sin(x)\,\mathrm{dx} = 1.4161468365471423870$$

$$\int_0^{2\pi} \sin(x)\,\mathrm{dx} = 0$$

5. **Matrix-Multiplikation (Teil 1)**

Es sei **a** ein Vektor mit n Zeilen und **B** eine Matrix mit m Zeilen und p Spalten (eine $m \times p$-Matrix). Das Produkt aus Matrix und Vektor $\mathbf{c} = \mathbf{B}*\mathbf{a}$ ist dann und nur dann definiert, wenn die Anzahl p der Spalten der Matrix mit der Anzahl n der Zeilen des Vektors übereinstimmt. Ist dies der Fall, ist also $p = n$, dann ergibt das Produkt $\mathbf{B} * \mathbf{a}$ einen m dimensionalen Vektor $\mathbf{c} = \mathbf{B} * \mathbf{a} = (\mathbf{c_i})$, deren Elemente sich wie folgt berechnen lassen

$$c_i = \sum_{k=1}^{p} b_{i,k} a_k \,, \quad 1 \leq i \leq m \tag{9}$$

Schreiben Sie ein Programm für diese Multiplikation, das folgende Eigenschaften aufweist:

- Der Vektor **a** und die Matrix **B** werden eingelesen (Dimensionen abfragen und Feldelemente einlesen) und in hinreichend groß gewählten Feldern gespeichert:
  `a(1),...,a(50)` und `b(1,1),...,b(50,50)`
- Falls das Produkt nicht definiert ist ($p \neq n$), wird eine Fehlermeldung ausgegeben.
- Das Produkt wird berechnet und in einem Vektor **c** gespeichert, der anschließend ausgegeben wird.

Testen Sie Ihr Programm mit folgenden Daten:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 5 \\ 2 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5 \\ 15 \end{pmatrix} \tag{10}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 2 \\ 3 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \\ 2 \\ 9 \end{pmatrix} \tag{11}$$

Welche Operationen führt die Matrix **M** auf den Vektor **a** aus?

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{12}$$

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{13}$$

6. **Matrix-Multiplikation (Teil 2)**
Es sei **A** eine Matrix mit n Zeilen und p Spalten (eine $n \times p$-Matrix) und **B** eine Matrix mit q Zeilen und m Spalten (eine $q \times m$-Matrix). Das Matrixprodukt $\mathbf{C} = \mathbf{A} * \mathbf{B}$ ist dann und nur dann definiert, wenn die Anzahl p der Spalten der ersten Matrix mit der Anzahl q der Zeilen der zweiten Matrix übereinstimmt. Ist dies der Fall, ist also $p = q$, dann ergibt das Matrixprodukt $\mathbf{A} * \mathbf{B}$ eine $n \times m$-Matrix $\mathbf{C} = \mathbf{A} * \mathbf{B} = (\mathbf{c_{i,j}})$, deren Elemente sich wie folgt berechnen lassen

$$c_{i,j} = \sum_{k=1}^{p} a_{i,k} b_{k,j}\,, \quad 1 \le i \le n\,, \quad 1 \le j \le m \tag{14}$$

Erweitern Sie das Programm aus Teil 1 um die Multiplikation von zwei Matrizen, wobei die folgenden Eigenschaften berücksichtigt werden sollen:

- Die Dimensionen der Matrizen ($n \times p$, $q \times m$) werden eingelesen
- Falls das Matrixprodukt nicht definiert ist ($p \neq q$), wird eine Fehlermeldung ausgegeben.
- Die Matrixelemente $a_{i,j}$ und $b_{k,l}$ werden in Teilen von hinreichend groß gewählten, zweidimensionalen Feldern gespeichert:
  `a(1,1),...,a(nn,np)` und `b(1,1),...,b(nq,nm)`
- Einlesen/ausgeben der Zeile `zeile` einer Matrix `m` mit `sp` Spalten (`j` = Schleifenvariable, Datentyp `INTEGER`; Trennung: Leerzeichen):
  `read*,(m(zeile,j),j=1,sp) / print*,(m(zeile,j),j=1,sp)`

Testen Sie Ihr Programm mit folgenden Daten:

- Eine 2×3-Matrix **A** und eine 3×2-Matrix **B** ($n = 2$, $p = q = 3$, $m = 2$):

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 5 & 2 \\ 2 & 0 \\ 2 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5 & 2 \\ 15 & 5 \end{pmatrix} \tag{15}$$

- Eine 3×2-Matrix **A** und eine 2×2-Matrix **B** ($n = 3$, $p = q = 2$, $m = 2$):

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 2 \\ 3 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 2 & 4 \\ 9 & 6 \end{pmatrix} \tag{16}$$

7. lineare Interpolation

Bei der linearen Iterpolation nimmt man an, dass der Zuwachs der Funktionswerte dem Zuwachs der unabhängigen Variablen proportional ist. Liegt der gegebene Wert der unabhängigen Variablen x zwischen den Werten x_0 und $x_1 = x_0 + h$, denen die Funktionswerte $y_0 = f(x_0)$ und $y_1 = f(x_1) = y_0 + \Delta$ entsprechen, so setzt man

$$f(x) = f(x_0) + \frac{x - x_0}{h}\Delta \tag{17}$$

Schreiben Sie ein Programm zur linearen Interpolation.

Verwenden Sie die Beispiele:

- x=1,33333; f(1,33)=0,89338; f(1,34)=0.89222
- x=5,52; f(5,5)=-0.0068; f(5,6)=0,0270

8. **Nullstellensuche (Sekantenverfahren)**
Zur Bestimmung der Nullstellen x_N einer Funktion $f(x_N) = 0$ gibt es mehrere Iterationsverfahren, u.a. das Sekantenverfahren. Die Nullstelle x_N wird hierbei iterativ nach folgender Vorschrift bestimmt:

$$x_{(m+1)} = x_m - \frac{f(x_m)}{s_m}, \qquad m = 1, 2, ... \tag{18}$$

mit

$$s_m = \frac{f(x_m) - f(x_{(m-1)})}{x_m - x_{(m-1)}} \tag{19}$$

Die Iteration beginnt mit zwei gegebenen Zahlen x_0 und x_1, wobei $f(x_0)f(x_1) < 0$.

Wenden Sie das Sekantenverfahren zur Bestimmung der Quadratwurzel einer gegebenen Zahl a an:

$$x_N = \sqrt{a} \tag{20}$$

d.h x_N ist Quadratwurzel von

$$x^2 - a = 0 \tag{21}$$

9. **Monte Carlo Integration**
Angenommen man wählt N in einem Volumen V zufällige, gleichverteilte Punkte $x_1, ..., x_N$ aus. Dann sagt das Theorem der Monte Carlo Integration über das Integral der Funktion f:

$$\int f \mathrm{dV} \quad \approx \quad V \langle f \rangle \pm V \sqrt{\frac{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}{N}} \tag{22}$$

mit

$$\langle f \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} f(x_i) \qquad \left\langle f^2 \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} f^2(x_i) \tag{23}$$

Der Term hinter dem $\pm$-Zeichen beschreibt den Fehler der Integration, der für große N näherungsweise auf $V\sqrt{1/N}$ gesetzt werden kann. In der Regel wird dieses Verfahren auf komplizierte Funktionen g in hochdimensinalen Räumen angewendet.

Mit Hilfe dieses Verfahrens kann auch die Zahl π bestimmt werden. Für die Fläche A eines Kreises vom Radius r gilt:

$$A = \pi r^2 \tag{24}$$

Ein Quadrant dieses Kreises hat somit die Fläche A_4:

$$A_4 = \frac{A}{4} = \frac{1}{4} \pi r^2 \tag{25}$$

Für π gilt:

$$\pi = \frac{4 A_4}{r^2} \tag{26}$$

Wird der Radius r auf Eins gesetzt, so paßt die Fläche A_4 in ein Quadrat A_Q der Kantenlänge $a = 1$, d.h. in eine Fläche der Größe $A_Q = 1$.

Zur Bestimmung von A_4 definieren wir uns eine Funktion $f(x, y)$. Die Funktion $f(x, y)$ liefert den Wert 1, falls der Punkt (x, y) in unserem Quadranten A_4 des Kreises liegt und 0 sonst. Mit Hilfe von $f(x, y)$ und der Monte Carlo Integration läßt sich dann A_4 bestimmen:

$$A_4 = \int f(x, y) \mathrm{dA_Q} \quad \approx \quad A_Q \langle f(x, y) \rangle = A_Q \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} f(x_i, y_i) \tag{27}$$

Für große N, $r = 1$ und $A_Q = 1$ gilt dann:

$$\pi = 4 A_4 \quad \approx \quad 4 \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} f(x_i, y_i) \tag{28}$$

(Bem.: Die Fortran Funktion **rand()** liefert pseudo Zufallszahlen im Bereich $[0, 1[$.)