

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



Πτυχιακή εργασία

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΩΔΙΚΑ ΜΑΤLAB ΣΤΗΝ
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΑΠΟ ΜΟΡΙΑΚΗ
ΔΥΝΑΜΙΚΗ (ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΔΟΝΗΤΙΚΗ
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ)

ΦΕΒΡΩΝΙΑ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΥΣ

Λεμεσός 2013

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Πτυχιακή εργασία

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΩΔΙΚΑ ΜΑΤLAB ΣΤΗΝ
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΑΠΟ ΜΟΡΙΑΚΗ
ΔΥΝΑΜΙΚΗ (ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΔΟΝΗΤΙΚΗ
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ)

Φεβρωνία Χαραλάμπους

Σύμβουλος καθηγητής
Δρ. Δασκαλάκης Ευάγγελος

Λεμεσός 2013

Πνευματικά δικαιώματα

Copyright © Φεβρωνία Χαραλάμπους, 2013

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Η έγκριση της πτυχιακής εργασίας από το Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου δεν υποδηλώνει απαραίτητως και αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα εκ μέρους του Τμήματος.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος της Σχολής Γεωτεχνικών Επιστημών και Διαχείρισης Περιβάλλοντος του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου υπό την επίβλεψη του Δρ. Δασκαλάκη Ευάγγελου. Με την παρούσα μελέτη περατώνονται οι σπουδές μου σε Προπτυχιακό επίπεδο στο Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος. Οφείλω να ευχαριστήσω θερμά τους ανθρώπους που συνέβαλλαν στην ολοκλήρωσή της.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον ακαδημαϊκό μου υπεύθυνο Δρ. Δασκαλάκη Ευάγγελο για τη βοήθεια, την προσφορά και την υποστήριξή του κατά τη διάρκεια συγγραφής της Πτυχιακής μου μελέτης. Θα ήθελα επίσης να τον ευχαριστήσω για την εμπιστοσύνη, την καθοδήγηση και τη συμπαράσταση που έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της μελέτης μου αλλά και κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής των μαθημάτων του προπτυχιακού προγράμματος.

Ευχαριστίες αρμόζουν επίσης σε όλους αυτούς τους ανθρώπους και φίλους που με το δικό τους τρόπο στήριξαν την προσπάθειά μου. Οι στερήσεις, η στήριξη αλλά και οι προσπάθειες της οικογένειάς μου, μου δίνουν το κίνητρο να ευχαριστήσω όλους τους δικούς ανθρώπους που κατάφεραν να είναι δίπλα μου καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια της πτυχιακής μου εργασίας με τίτλο «Ανάπτυξη κώδικα MATLAB στην επεξεργασία δεδομένων από Μοριακή Δυναμική (Θεωρητική Δονητική Φασματοσκοπία)» αναπτύχθηκε κώδικας MATLAB ούτως ώστε να προσδιοριστεί το δονητικό φάσμα των ατμοσφαιρικών αερίων: Μονοξείδιο του άνθρακα (CO), Μεθανόλη (CH₃OH), Γλυοξάλη (CHOCHO) και των ενδιάμεσων προϊόντων της διαδικασίας της αναπνοής: του ferryl-oxo ενδιάμεσου της κυτοχρωμικής c οξειδάσης από την αναγωγή του ατμοσφαιρικού ¹⁶O₂ και του ¹⁸O₂ σε νερό. Αρχικά, προσδιορίζεται το θεωρητικό υπόβαθρο στο οποίο στηρίζεται η ανάπτυξη του κώδικα MATLAB και οι απαραίτητες γνώσεις μαθηματικών κυρίως σε θέματα Σειρών, Ολοκληρωμάτων και Μετασχηματισμών Fourier. Έμφαση δίδεται κυρίως στον Ταχύ και Διακριτό Μετασχηματισμό Fourier καθώς επίσης και στις Συναρτήσεις Αυτοσυσχέτισης, ένα άμεσο αποτέλεσμα των Υπολογισμών Μοριακής Δυναμικής. Οι πιο πάνω μέθοδοι χρησιμοποιήθηκαν με απώτερο σκοπό να αναπτυχθεί ο κώδικας MATLAB, ο οποίος αφού «διαβάσει» τις ταχύτητες δεσμών και αποστάσεων των ατόμων του υπό μελέτη μορίου, ορίζει την Συνάρτηση Αυτοσυσχέτισης για να προσδιορίσει το δονητικό φάσμα του μορίου. Στόχος είναι να καθοριστεί ο καλύτερος ρυθμός δειγματοληψίας για τις ταχύτητες των ατόμων του συστήματος, για διάφορα μοριακά συστήματα, καθ' όλη τη διάρκεια Προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής προκειμένου να προσδιοριστεί το ακριβές θεωρητικό δονητικό φάσμα του συστήματος: οι τιμές απορρόφησης οι οποίες δεν αποκλίνουν σημαντικά από τα πειραματικά δεδομένα. Ως εκ τούτου, τα αποτελέσματα της μελέτης θα βοηθήσουν στο να προσδιοριστεί ο καλύτερος ρυθμός δειγματοληψίας, που δεν προκαλεί τεράστιες διακυμάνσεις στο φάσμα κάθε μορίου και εξοικονομεί μνήμη στον υπολογιστή κατά τη διάρκεια του υπολογισμού του. Προτείνεται η ανεύρεση του καλύτερου ρυθμού δειγματοληψίας για συγκεκριμένο σύστημα και έτσι να προχωρήσει ο ερευνητής σε παραγωγικούς υπολογισμούς Μοριακής Δυναμικής.

ABSTRACT

Within the scope of this dissertation, entitled “Development of MATLAB code for processing data by Molecular Dynamics (Theoretical Vibrational Spectroscopy)”, a MATLAB code was developed in order to determine the vibrational spectrum of atmospheric gases: Carbon monoxide (CO), methanol (CH₃OH), glyoxal (CHOCHO), as well as intermediate products of the respiration process; the ferryl-oxo intermediate of the reduction of atmospheric ¹⁶O₂ and ¹⁸O₂ to water by cytochrome *c* oxidase from. Initially, we present the literature for the MATLAB code development and basic mathematical themes on Fourier Series, Integral and Fourier Transforms. We focused on the Discrete and Fast Fourier Transform as well as the Velocity Autocorrelation Function, a direct output of the Molecular Dynamics Calculations. The above methods were implemented into the MATLAB code, which, loads a time-speeds series out of a Molecular Dynamics Calculation, , it determines their Velocity Autocorrelation Function and subsequently the vibrational spectrum of the system. . The goal is to determine the best sampling for the velocities of the system atoms, for diverse systems, throughout a Molecular Dynamics Simulation, in order to produce an accurate theoretical vibrational spectrum of the system; absorption values that do not deviate significantly from the experiment. Therefore, this dissertation presents results that will help in saving computer memory during the calculation, as the sampling rate is a crucial drawback in the speed and storage needs of the Molecular Dynamics (MD) Calculations We determined that this sampling rate is system-specific and should be calculated before the MD production runs.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iv
ABSTRACT.....	v
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	vi
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	viii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.....	ix
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ	xiii
ΑΠΟΔΟΣΗ ΟΡΩΝ	xiii
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1 Προβλήματα Συνοριακών Τιμών	2
1.1 Μαθηματική Έκφραση και Λύση Φυσικών Προβλημάτων	2
1.1.1 Μαθηματική έκφραση	2
1.1.2 Μαθηματική λύση.....	2
2 Σειρές Fourier και Εφαρμογές.....	4
2.1 Η χρήση των Σειρών Fourier	4
2.1.1 Περιοδική Συνάρτηση.....	4
2.1.2 Συνεχείς κατά τμήματα Συναρτήσεις.....	5
2.2 Ο ορισμός των Σειρών Fourier.....	6
2.2.1 Οι συνθήκες του Dirichlet	7
2.2.2 Περιττές και Άρτιες Συναρτήσεις.....	8
2.2.3 Σειρές Fourier - Ολοκλήρωση και Παραγωγή.....	9
3 Ολοκληρώματα Fourier και Εφαρμογές.....	11
3.1 Ολοκλήρωμα Fourier	11

3.2	Μετασχηματισμοί Fourier.....	12
3.2.1	Θεώρημα δειγματοληψίας Nyquist-Shannon	14
3.2.2	Συνημιτονοειδής και Ημιτονοειδής Μετασχηματισμός Fourier.....	15
3.2.3	Διακριτός Μετασχηματισμός Fourier - Discrete Time Fourier Transform	17
3.2.4	Ταχύς Μετασχηματισμός Fourier - Fast Fourier Transform (FFT).....	24
4	Συνάρτηση Αυτοσυσχέτισης – Velocity Autocorrelation Function (VAF)	26
4.1	Η χρήση της VAF στο υπό μελέτη μοριακό σύστημα	27
4.1.1	Ισχυρές διατομικές δυνάμεις.....	28
	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	31
	ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	42
	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	46
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	47
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ	48
1.	Ανάπτυξη κώδικα MATLAB	48

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

<u>Πίνακας 1:</u> Συναρτήσεων και Μετασχηματισμένες Συναρτήσεις Fourier	17
<u>Πίνακας 2:</u> Οι ιδιότητες του μετασχηματισμού Fourier διακριτού χρόνου.....	23

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Εικόνα 1: Γραφική παράσταση συναρτήσεων όπου προσδιορίζεται το διάστημα της περιόδου.	4
Εικόνα 2: Τμηματικά συνεχείς συναρτήσεις.	5
Εικόνα 3: Μια πρακτική εφαρμογή του μετασχηματισμού Fourier για την μετάβαση από το πεδίο του χρόνου ($\mathbf{h}(\mathbf{t})$) στο πεδίο της συχνότητας ($\mathbf{H}(\mathbf{f})$).	13
Εικόνα 4: Γραφική απεικόνιση μετατροπής συνεχούς σήματος σε διακριτό σήμα.	15
Εικόνα 5: Διαγράμματα πλάτους FT{cos(2πn/8)} και οι DFT-N σημείων για N = 8 και N = 16 αντίστοιχα.	22
Εικόνα 6: Γραφική παράσταση της VAF.	28
Εικόνα 7: Εικονογραφημένη αναπαράσταση της αλληλεπίδρασης μεταξύ δυο σφαιρικών ουδέτερων ατόμων.	29
Εικόνα 8: Φάσμα απορρόφησης της Μεθανόλης (CH ₃ OH) από 300-4000 cm ⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,003ps.	31
Εικόνα 9: Φάσμα απορρόφησης της Μεθανόλης (CH ₃ OH) από 300-1250 cm ⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,003ps.	32
Εικόνα 10: Φάσμα απορρόφησης της Μεθανόλης (CH ₃ OH) από 1250-2000 cm ⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,003ps.	32
Εικόνα 11: Φάσμα απορρόφησης της Μεθανόλης (CH ₃ OH) από 2000-2541 cm ⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,003ps.	33
Εικόνα 12: Φάσμα απορρόφησης της Μεθανόλης (CH ₃ OH) από 2541-2960 cm ⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,003ps.	32
Εικόνα 13: Φάσμα απορρόφησης της Μεθανόλης (CH ₃ OH) από 2800-3600 cm ⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,003ps.	34

Εικόνα 14: Φάσμα απορρόφησης της Μεθανόλης (CH ₃ OH) από 3600-4000 cm ⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,003ps	34
Εικόνα 15: Φάσμα απορρόφησης της Μεθανόλης (CH ₃ OH) από 1200-2780 cm ⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,006ps	35
Εικόνα 16: Φάσμα απορρόφησης της Μεθανόλης (CH ₃ OH) από 1200-2000 cm ⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,006ps.	35
Εικόνα 17: Φάσμα απορρόφησης της Μεθανόλης (CH ₃ OH) από 2000-2770 cm ⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,006ps	36
Εικόνα 18: Φάσμα απορρόφησης της Μεθανόλης (CH ₃ OH) από 650-1200 cm ⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,009ps.	36
Εικόνα 19: Φάσμα απορρόφησης της Μεθανόλης (CH ₃ OH) από 1200-2000 cm ⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,009ps	37
Εικόνα 20: Φάσμα απορρόφησης της Μεθανόλης (CH ₃ OH) από 300-2000 cm ⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,012ps	37
Εικόνα 21: Φάσμα απορρόφησης του ferryl-oxo ¹⁸ O ₂ από 600-900 cm ⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,003ps	38
Εικόνα 22: Φάσμα απορρόφησης του ferryl-oxo ¹⁸ O ₂ από 600-900 cm ⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,009ps.....	38
Εικόνα 23: Φάσμα απορρόφησης του ferryl-oxo ¹⁸ O ₂ από 600-900 cm ⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,018ps.	39
Εικόνα 24: Φάσμα απορρόφησης του ferryl-oxo ¹⁶ O ₂ από 700-927 cm ⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,003ps.....	39
Εικόνα 25: Φάσμα απορρόφησης του Μονοξειδίου του άνθρακα (CO) από 1800-2200 cm ⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,003ps.	40
Εικόνα 26: Φάσμα απορρόφησης του Μονοξειδίου του άνθρακα (CO) από 1400-1850 cm ⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,009ps.	40

Εικόνα 27: Φάσμα απορρόφησης του Μονοξειδίου του άνθρακα (CO) από 1800-2200 cm^{-1} με ρυθμό δειγματοληψίας 0,003ps.	41
Εικόνα 28: Η δομή της Μεθανόλης.	44
Εικόνα 29: Η δομή του Μονοξειδίου του άνθρακα.	45

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

FFT:	Fast Fourier Transform
VAF:	Velocity Autocorrelation Function
DFT:	Discrete Time Fourier Transform
MD:	Molecular Dynamics

ΑΠΟΔΟΣΗ ΟΡΩΝ

Fast Fourier Transform

Ταχύς Μετασχηματισμός Fourier

Velocity Autocorrelation Function

Συνάρτηση Αυτοσυσχέτισης

Discrete Time Fourier Transform

Διακριτός Μετασχηματισμός Fourier

Molecular Dynamics

Μοριακή Δυναμική

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας, αποτελεί η ανάπτυξη κώδικα MATLAB χρησιμοποιώντας κατάλληλες μεθόδους για να προσδιοριστεί το δονητικό φάσμα μορίων, κυρίως ατμοσφαιρικών αερίων. Αρχίζοντας από την καταγραφή ταχυτήτων και αποστάσεων μεταξύ των ατόμων σε διαφορετικές προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής περιορίζεται ο κατάλληλος ρυθμός δειγματοληψίας ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων που υπάρχουν σε ένα μόριο, ώστε να εξοικονομηθεί όσο το δυνατό περισσότερη μνήμη από τους υπολογισμούς ειδικότερα σε μόρια τεράστιων δομών όπου η καταγραφή και αποστάσεων με υψηλή συχνότητα απαιτεί υπερβολικά μεγάλο αποθηκευτικό χώρο. Ο προσδιορισμός των δονητικών φασμάτων πραγματοποιείται μέσω της Μοριακής Δυναμικής, η οποία περιγράφει τις κινήσεις των ατόμων στο χώρο με τη χρήση των εξισώσεων του Νεύτωνα. Μέσα από τις προσομοιώσεις προκύπτουν χρονο-σειρές αποστάσεων δεσμών και ταχυτήτων ατόμων για μια μοριακή δομή καθώς εξελίσσονται στο χρόνο. Από αυτές τις χρονοσειρές μπορεί να υπολογιστεί το δονητικό φάσμα του μορίου μέσω της διαδικασίας του Μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform) των αποστάσεων ή συναρτήσεων Αυτοσυσχέτισης (Autocorrelation Function) ταχυτήτων. Από τις χρονο-σειρές, τη μεταβολή της ταχύτητας των ατόμων με το χρόνο προκύπτει η Velocity Autocorrelation Function (VAF), η οποία θεωρείται ανάπτυγμα σειράς Fourier περιοδικής συνάρτησης αποκαλύπτοντας την υποκείμενη φύση των δυναμικών διαδικασιών που λειτουργούν σε ένα μοριακό σύστημα, εφαρμόζεται ο Μετασχηματισμός Fourier και προκύπτει το δονητικό φάσμα. Στους Μετασχηματισμούς Fourier εντάσσονται ο Διακριτός Μετασχηματισμός Fourier και ο Ταχύς Μετασχηματισμού Fourier. Η χρήση του Διακριτού Μετασχηματισμού Fourier εφαρμόζεται σε σήματα διακριτού χρόνου για να υπολογιστεί το σήμα στο πεδίο συχνοτήτων και ο Αντίστροφος Μετασχηματισμός Fourier χρησιμοποιείται για να υπολογιστεί το σήμα από το πεδίο των συχνοτήτων στο πεδίο του χρόνου. Ο Ταχύς Μετασχηματισμός Fourier εφαρμόζεται για να εξαλειφθεί ένας τεράστιος αριθμός υπολογισμών από τη χρήση του Διακριτού Μετασχηματισμού Fourier χωρίς να χάνεται η ακρίβεια του με την προϋπόθεση ότι τα δεδομένα που θα επεξεργαστεί ο Ταχύς Μετασχηματισμός Fourier θα είναι σε δύναμη του δύο. Η μεθοδολογία του Ταχύ Μετασχηματισμού Fourier θα χρησιμοποιηθεί στην παρούσα διατριβή.

1 Προβλήματα Συνοριακών Τιμών

1.1 Μαθηματική Έκφραση και Λύση Φυσικών Προβλημάτων

1.1.1 Μαθηματική έκφραση

Η Μαθηματική έκφραση δίνει τη δυνατότητα να εκφραστεί μαθηματικά κάποιο πρόβλημα με τη χρήση μοντέλων. Τα μαθηματικά μοντέλα είναι μια προσομοίωση πραγματικών συστημάτων. Για παράδειγμα, αν πρέπει να εξεταστεί η κίνηση της Γης και των υπόλοιπων πλανητών γύρω από τον Ήλιο τότε μπορούν να ληφθούν υλικά σημεία ως παράμετροι στα μαθηματικά μοντέλα του Ήλιου και της Γης. Αν το σύστημα που θα εξεταστεί, εστιάζεται μόνο στην κίνηση που πραγματοποιεί η Γη γύρω από τον άξονά της τότε το μαθητικό μοντέλο δεν μπορεί να θεωρηθεί κάποιο υλικό σημείο αλλά μια σφαίρα ή ένα ελλειψοειδές. Στην μαθηματική έκφραση, χρησιμοποιούνται γνωστοί φυσικοί νόμοι για να γραφτούν μαθηματικές εξισώσεις οι οποίες θα περιγράψουν ένα συγκεκριμένο πρόβλημα. Αν όμως, αυτοί οι νόμοι δεν είναι γνωστοί τότε μπορούν να πραγματοποιηθούν εργαστηριακά για να προσδιοριστούν. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η κίνηση κάποιου πλανήτη γύρω από τον Ήλιο για την ανάλυση της οποίας χρησιμοποιούνται οι νόμοι του Νεύτωνα για να δημιουργηθεί μια διαφορική εξίσωση που να περιλαμβάνει την απόσταση του πλανήτη από τον Ήλιο ως συνάρτηση του χρόνου.

1.1.2 Μαθηματική λύση

Έχοντας πλέον ως δεδομένο το πρόβλημα και τις εξισώσεις που το αντιπροσωπεύουν, το ζητούμενο είναι να βρεθεί η λύση του προβλήματος. Πρέπει να προσδιοριστούν τα άγνωστα στοιχεία που εμπεριέχονται στις εξισώσεις και συμβαδίζουν με τις επικρατούσες συνθήκες οι οποίες μερικές φορές δίνονται και κάποιες άλλες όχι. Επομένως, πρέπει να εξεταστεί το αν πράγματι υπάρχει αυτή η λύση και αν είναι μοναδική. Κατά την εξέταση αυτή είναι πιθανόν να παρουσιαστεί περεταίρω εμβάθυνση και επομένως η εξέταση θα αρχίζει να διακλαδώνεται σε άλλους δρόμους προκειμένου να συνενωθούν στο τέλος και να επιλυθεί το πρόβλημα. Ο J.B.J. Fourier προσπαθώντας να επιλύσει το πρόβλημα της μετάδοσης της

θερμότητας, σχημάτισε διαφορικές εξισώσεις με μερικές παραγώγους και έλυσε το πρόβλημα της ανάπτυξης μιας συνάρτησης σε σειρές με ημίτονα και συνημίτονα. Οι σειρές αυτές μέχρι και σήμερα ονομάζονται σειρές Fourier και προκαλούν την προσοχή τόσο από μαθηματικής πλευράς όσο και από πλευράς εφαρμογών. Είναι προφανές και ιδιαίτερος σημαντικό να ληφθεί υπόψη πως μια λύση συνοδεύεται και από τη φυσική της εξήγηση. Η εξήγηση αυτή είναι αναγκαία καθώς μπορεί σε πολλές εφαρμογές να αποδώσει τη φυσική τους σημασία αλλά και να βοηθήσει στην ανεύρεση διαφορετικών προβλημάτων η εξέταση των οποίων θα δώσει περισσότερες πληροφορίες για τα υπό μελέτη συστήματα. Η μαθηματική έκφραση και λύση φυσικών προβλημάτων μέσω των διαφορικών εξισώσεων με μερικές παραγώγους μπορεί να πραγματοποιηθεί με τις μεθόδους Fourier.

Έχοντας για παράδειγμα τη διαφορική εξίσωση με τις ακόλουθες μερικές παραγώγους:

$$\frac{\partial y}{\partial x} = 2 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \quad 0 < x < 3, \quad t > 0$$

και με συνθήκες:

$$y(0, t) = y(3, t) = 0, \quad y(x, 0) = f(x), \quad |y(x, t)| < M$$

είναι προφανές ότι δεν είναι αρκετό για να δοθεί ένα πεπερασμένο πλήθος όρων για την αυθαίρετη συνάρτηση $f(x)$. Έτσι μπορεί να δοθεί ένα άθροισμα άπειρων στοιχείων:

$$y(x, t) = \sum_{m=1}^{\infty} B_m e^{-2m^2 n^2 t/9} \sin \frac{m\pi x}{3}$$

η συνθήκη $y(x, 0) = f(x)$ δίνει:

$$f(x) = \sum_{m=1}^{\infty} B_m \sin \frac{m\pi x}{3}$$

με αυτό τον τρόπο το πρόβλημα πλέον είναι πρόβλημα ανάπτυξης μιας συνάρτησης σε σειρά ημιτόνων. Αυτές οι σειρές είναι τα τριγωνομετρικά αναπτύγματα αλλιώς σειρές Fourier. [2]

2 Σειρές Fourier και Εφαρμογές

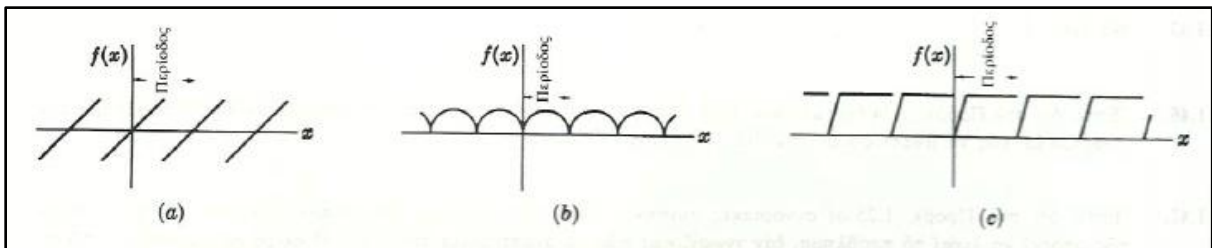
2.1 Η χρήση των Σειρών Fourier

Η χρήση των Σειρών Fourier, όπως διαφαίνεται και από το τελευταίο παράδειγμα του πρώτου κεφαλαίου, έγκειται στο να αποδοθεί η λύση ενός προβλήματος συνοριακών τιμών. Η λύση διέπεται από την ανάπτυξη μιας συνάρτησης σε τριγωνομετρική σειρά. Η θεωρία αυτών των σειρών και η εφαρμογή τους μπορεί να δώσει τη λύση σε τέτοια προβλήματα συνοριακών τιμών. Κάθε όρος μιας τριγωνομετρικής σειράς αποτελεί περιοδική συνάρτηση και επομένως η συνάρτηση που θα εξελίσσεται σε μια σειρά πρέπει και αυτή να είναι περιοδική.

2.1.1 Περιοδική Συνάρτηση

Μια συνάρτηση $f(x)$ καλείται περιοδική όταν για κάθε x υπάρχει $f(x + P) = f(x)$ όπου P μια θετική σταθερά. Η ελάχιστη θετική τιμή που μπορεί να πάρει η σταθερά P ονομάζεται ελάχιστη περίοδος ή περίοδος της $f(x)$.

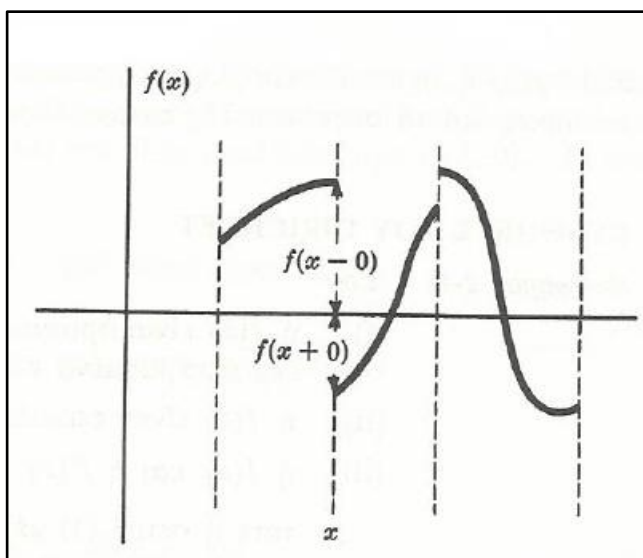
Για παράδειγμα, η συνάρτηση $\sin x$ έχει περιόδους $2\pi, 4\pi, 6\pi, \dots$, επειδή τα $\sin(x + 2\pi), \sin(x + 4\pi), \sin(x + 6\pi), \dots$ είναι όλα ίσα με $\sin x$. Η ελάχιστη περίοδος ή περίοδος της $\sin x$ είναι 2π . Επιπρόσθετα, η περίοδος της $\sin nx$ ή της $\cos nx$, όπου n είναι θετικός ακέραιος αριθμός, είναι $2\pi/n$. Ακόμη, η περίοδος της $\tan x$ είναι π . Μέχρι και μια σταθερή συνάρτηση μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει περίοδο οποιοδήποτε θετικό αριθμό.



Εικόνα 1: Γραφική παράσταση συναρτήσεων όπου προσδιορίζεται το διάστημα της περιόδου.

2.1.2 Συνεχείς κατά τμήματα Συναρτήσεις

Μια συνάρτηση $f(x)$ καλείται τμηματικά συνεχής ή συνεχής κατά τμήματα σε ένα διάστημα, εάν αρχικά το συγκεκριμένο διάστημα μπορεί να υποδιαιρεθεί σε πεπερασμένο αριθμό διαστημάτων και σε κάθε ένα από αυτά η $f(x)$ είναι συνεχής. Επίσης, πρέπει να υπάρχουν τα όρια της $f(x)$ όταν το x τείνει στη μία πλευρά στα άκρα κάθε διαστήματος και είναι πεπερασμένα. Με αυτό τον τρόπο, τμηματικά συνεχής σε ένα διάστημα καλείται μια συνάρτηση που εμπεριέχει το πολύ πεπερασμένο πλήθος ασυνεχειών πρώτου είδους.



Εικόνα 2: Τμηματικά συνεχείς συναρτήσεις.

Συγκριτικά, οι συναρτήσεις (α) και (ε) που εμφανίζονται στην Εικόνα 1 είναι τμηματικά συνεχείς ενώ η συνάρτηση (ε) είναι συνεχής. Στη συνάρτηση της Εικόνας 2 το όριο της $f(x)$ από δεξιά προσδιορίζεται συχνά ως $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} f(x + \epsilon) = f(x + 0)$, όπου $\epsilon > 0$. Το όριο της $f(x)$ από αριστερά αντίστοιχα προσδιορίζεται ως $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} f(x - \epsilon) = f(x - 0)$, όπου $\epsilon > 0$. Οι τιμές των $f(x + 0)$ και $f(x - 0)$ παρουσιάζονται ξεκάθαρα στην εικόνα. Ο όρος $\epsilon > 0$ μπορεί να διατυπωθεί και ως $\epsilon \rightarrow 0$ και έτσι για συντομία μπορεί να οριστεί ως $\epsilon \rightarrow 0 +$ και επομένως τα όρια μπορούν να εκφραστούν και με τη μορφή $\lim_{\epsilon \rightarrow 0+} f(x + \epsilon) = f(x + 0)$ και $\lim_{\epsilon \rightarrow 0+} f(x - \epsilon) = f(x - 0)$ αντίστοιχα. [3]

2.2 Ο ορισμός των Σειρών Fourier

Έχοντας ως δεδομένο ότι η $g(x)$ είναι ορισμένη στο διάστημα $(-L, L)$ και ότι εκτός αυτού του διαστήματος ορίζεται ως $g(x + 2L) = g(x)$, είναι αποδεχτό ότι η $g(x)$ έχει περίοδο $2L$. Η σειρά Fourier που αναπτύσσεται για τη $g(x)$ είναι σύμφωνα με τον ορισμό:

$$\frac{\alpha_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n \cos \frac{n\pi x}{L} + b_n \sin \frac{n\pi x}{L} \right) \quad (2.2.1)$$

με τους συντελεστές Fourier a_n και b_n να είναι:

$$\left. \begin{aligned} a_n &= \frac{1}{L} \int_{-L}^L g(x) \cos \frac{n\pi x}{L} dx \\ b_n &= \frac{1}{L} \int_{-L}^L g(x) \sin \frac{n\pi x}{L} dx \end{aligned} \right\} (2.2.2)$$

όπου $n = 0, 1, 2, \dots$

Εάν η $f(x)$ έχει περίοδο $2L$, οι συντελεστές Fourier a_n και b_n προσδιορίζονται ως:

$$\left. \begin{aligned} a_n &= \frac{1}{L} \int_c^{c+2L} g(x) \cos \frac{n\pi x}{L} dx \\ b_n &= \frac{1}{L} \int_c^{c+2L} g(x) \sin \frac{n\pi x}{L} dx \end{aligned} \right\} (2.2.3)$$

όπου $n = 0, 1, 2, \dots$ και c είναι ένας πραγματικός αριθμός.

Εάν $c = -L$ τότε οι εξισώσεις που θα προκύψουν από την (2.2.3) θα είναι η (2.2.2).

Ο όρος $\frac{\alpha_0}{2}$ είναι σταθερός και ισούται με $\frac{1}{2L} \int_{-L}^L g(x) dx$, που είναι η μέση τιμή της $g(x)$ σε διάστημα μιας περιόδου. Αν $L = \pi$, η σειρά (2.2.1) και συντελεστές (2.2.2) και (2.2.3)

παρουσιάζουν μια απλή έκφραση και η συνάρτηση έχει περίοδο 2π . Αξίζει να σημειωθεί ότι η σειρά (2.2.1) είναι μόνο μία σειρά που αντιστοιχεί στην $g(x)$ χωρίς να είναι γνωστό αν η σειρά συγκλίνει ή όχι, και αν συγκλίνει, συγκλίνει πράγματι στην $g(x)$ ή όχι. Αυτό το θέμα ερεύνησε ο Dirichlet, ο οποίος κατέληξε σε συνθήκες που σχετίζονται με τη σύγκλιση του αναπτύγματος Fourier.

2.2.1 Οι συνθήκες του Dirichlet

Σύμφωνα με το θεώρημα του Dirichlet σχετικά με τη σύγκλιση του αναπτύγματος Fourier: Όταν η $g(x)$ παρουσιάζει τα εξής στοιχεία: είναι ορισμένη και έχει μια τιμή στο διάστημα $(-L, L)$, εκτός ίσως από ένα πεπερασμένο πλήθος σημείων, είναι περιοδική με περίοδο $2L$, και η ίδια καθώς και η $g'(x)$ είναι τμηματικά συνεχείς στο διάστημα $(-L, L)$ τότε η σειρά (2.2.1) με τους συντελεστές (2.2.2) ή (2.2.3) συγκλίνει στην $g(x)$, όταν το x είναι ένα σημείο συνέχειας και συγκλίνει στην $\frac{g(x+0)+g(x-0)}{2}$ όταν το x είναι σημείο ασυνέχειας. Με βάση το θεώρημα του Dirichlet μπορεί να διατυπωθεί η εξής εξίσωση για κάθε σημείο που η συνάρτηση είναι συνεχής:

$$g(x) = \frac{\alpha_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n \cos \frac{n\pi x}{L} + b_n \sin \frac{n\pi x}{L} \right)$$

Σε ένα σημείο x , όπου η συνάρτηση δεν είναι συνεχής τότε το αριστερό μέρος της εξίσωσης ισούται: $\frac{1}{2}[g(x+0) + g(x-0)]$ και σε αυτό το x η σειρά συγκλίνει στη μέση τιμή των $g(x+0)$ και $g(x-0)$. Τα πιο πάνω στοιχεία είναι ικανά αλλά όχι αναγκαία για τη σύγκλιση της σειράς Fourier, επομένως αν πληρούνται αυτές οι προϋποθέσεις τότε προκύπτει σύγκλιση, εάν δεν πληρούνται τότε το ανάπτυγμα Fourier μπορεί να συγκλίνει αλλά μπορεί και να αποκλίνει. Συνεπώς, οι προϋποθέσεις αυτές πληρούνται σε προβλήματα που προκύπτουν στις εφαρμογές.

2.2.2 Περιττές και Άρτιες Συναρτήσεις

Μια συνάρτηση $g(x)$ είναι περιττή όταν $g(-x) = -g(x)$. Άρα οι $x^3, x^5 - 3x + 2x, \sin x, \tan 3x$ καλούνται περιττές συναρτήσεις. Μια συνάρτηση $g(x)$ είναι άρτια όταν $g(-x) = g(x)$ επομένως, $x^4, 2x^6 - 4x^2 + 5, \cos x, e^x + e^{-x}$ καλούνται άρτιες συναρτήσεις. Η σειρά Fourier η οποία αντιστοιχεί σε μια περιττή συνάρτηση, αποτελείται μόνο από όρους ημιτόνων. Ενώ η σειρά Fourier που αναλύει μια άρτια συνάρτηση περιέχει μόνο συνημίτονα και πιθανώς μια σταθερή η οποία θεωρείται ένας συνημιτονικός όρος.

Μια σειρά Fourier που περιλαμβάνει μόνο στοιχεία ημιτόνων καλείται σειρά ημιτόνων ή ημιτονική σειρά Fourier ενώ μια σειρά Fourier που εμπεριέχει μόνο στοιχεία συνημίτονων καλείται σειρά συνημίτονων ή συνημιτονική σειρά Fourier. Για την ανεύρεση μια ημιτονικής ή συνημιτονικής σειράς Fourier που προσδιορίζει μια συνάρτηση τότε ορίζεται η συνάρτηση για διάστημα $(0, L)$, το μισό του διαστήματος $(-L, L)$ και έπειτα προσδιορίζεται

$$a_n = 0, \quad b_n = \frac{2}{L} \int_0^L g(x) \sin \frac{n\pi x}{L} dx \quad \text{για σειρά ημιτόνων}$$

$$b_n = 0, \quad a_n = \frac{2}{L} \int_0^L g(x) \cos \frac{n\pi x}{L} dx \quad \text{για σειρά συνημιτόνων}$$

$$\text{Η ταυτότητα του Parseval είναι: } \frac{1}{L} \int_{-L}^L \{g(x)\}^2 dx = \frac{a_0^2}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n^2 + b_n^2)$$

όπου a_n και b_n παραμένουν οι συντελεστές Fourier για τη $g(x)$ η οποία ικανοποιεί τις συνθήκες Dirichlet.

Θεωρώντας μια σειρά με άπειρους όρους $\sum_{n=1}^R u_n(x)$ με την εξίσωση : $S_R(x) = \sum_{n=1}^R u_n(x)$ να ορίζεται το μερικό άθροισμα των R πρώτων στοιχείων. Η σειρά των άπειρων στοιχείων ονομάζεται συγκλίνουσα ή συγκλίνει στην $g(x)$ σε κάποιο διάστημα, με δεδομένο ενός θετικού αριθμού ϵ για κάθε x του διαστήματος όπου υπάρχει ένας θετικός αριθμός N τέτοιος ώστε $|S_R(x) - g(x)| < \epsilon$, για $R > N$. Ο θετικός αριθμός N εξαρτάται από το ϵ και από το x . Η $g(x)$ χαρακτηρίζεται ως το άθροισμα του αναπτύγματος των άπειρων όρων. Αν υπάρξει εξάρτηση του N μόνο από το ϵ τότε η σειρά καλείται ομοιόμορφα συγκλίνουσα ή απλά συγκλίνει ομοιόμορφα στην $g(x)$. Υπάρχουν δύο ιδιότητες των σειρών που συγκλίνουν ομοιόμορφα και εκφράζονται μέσα από τα παρακάτω Θεωρήματα. Σύμφωνα με το πρώτο Θεώρημα όταν κάθε στοιχείο μιας σειράς με άπειρα στοιχεία είναι συνεχείς στο διάστημα

(a, b) και συγκλίνει ομοιόμορφα στην $g(x)$ στο συγκεκριμένο διάστημα τότε: η $g(x)$ είναι συνεχής στο διάστημα αυτό και η σειρά μπορεί να ολοκληρωθεί κατά όρους:

$$\int_a^b \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} u_n(x) \right\} dx = \sum_{n=1}^{\infty} \int_a^b u_n(x) dx$$

Ακολουθώντας το δεύτερο κριτήριο εάν κάθε στοιχείο μιας σειράς με άπειρους όρους έχει παράγωγο και η ακολουθία των παραγώγων συγκλίνει ομοιόμορφα, τότε η αρχική ακολουθία μπορεί να παραγωγιστεί κατά όρους όπως:

$$\frac{d}{dx} \sum_{n=1}^{\infty} u_n(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{d}{dx} u_n(x)$$

Τρόποι για να αποδειχθεί ότι μια ακολουθία συγκλίνει ομοιόμορφα υπάρχουν αρκετοί. Ένας γνωστός τρόπος είναι ο υπολογισμός του αθροίσματος $S_R(x)$ σε μια κλειστή μορφή και να εκφραστεί ο ορισμός αμέσως. Ακόμη μια μέθοδος, είναι η χρήση του κριτηρίου του Weierstrass. Σύμφωνα με αυτό το θεώρημα, όταν υπάρχει ένα εύρος σταθερών τιμών N_m , $m = 1, 2, \dots$, για το οποίο κάθε x σε ένα διάστημα να είναι $|u_n(x)| \leq N_m$ και αν η $\sum_{n=1}^{\infty} N_m$ συγκλίνει, τότε η $\sum_{n=1}^{\infty} u_n(x)$ συγκλίνει ομοιόμορφα στο διάστημα αυτό. Κάτω από τις ίδιες συνθήκες η ακολουθία συγκλίνει απόλυτα: $\sum_{n=1}^{\infty} |u_n(x)|$. Για παράδειγμα, η ακολουθία $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin nx}{n^2}$ συγκλίνει ομοιόμορφα στο διάστημα $(-\pi, \pi)$, (και σε κάθε διάστημα), λόγω του ότι μπορεί να βρεθεί ένα εύρος σταθερών $N_m = \frac{1}{n^2}$ το οποίο να είναι $\left| \frac{\sin nx}{n^2} \right| \leq \frac{1}{n^2}$ και να συγκλίνει η $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2}$.

2.2.3 Σειρές Fourier - Ολοκλήρωση και Παραγωγήιση

Για να πραγματοποιηθεί η ολοκλήρωση και η παραγωγήιση της σειράς Fourier πρέπει να εφαρμοστούν τα δύο προτελευταία θεωρήματα που σχετίζονται με την ομοιόμορφη σύγκλιση των σειρών και ισχύουν γενικά για σειρές. Αυτά τα θεωρήματα προσδίδουν συνθήκες που δεν είναι αναγκαίες. Για την ολοκλήρωση των σειρών Fourier είναι εξίσου βοηθητικό και το εξής Θεώρημα: Εάν η $g(x)$ είναι τμηματικά συνεχείς στο $-L \leq x \leq L$ και τα a και x είναι δύο σημεία σε αυτό το διάστημα, τότε η σειρά Fourier που αντιστοιχεί στην $g(x)$ μπορεί να

ολοκληρωθεί κατά όρους από το σημεία a μέχρι το σημείο x και θα δοθεί μια ακολουθία η οποία θα συγκλίνει στην $\int_a^x g(u) du$.

Η σειρά Fourier μπορεί να διατυπωθεί, με τη χρήση των τύπων του Euler

$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$ και $e^{-i\theta} = \cos \theta - i \sin \theta$, i είναι ο μιγαδικός αριθμός ($\sqrt{-1}$) $i^2 = -1$, στη μιγαδική της μορφή:

$$g(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n e^{in\pi x/L} \quad \text{όπου} \quad c_n = \frac{1}{2L} \int_{-L}^L g(x) e^{in\pi x/L} dx$$

Για να εκφραστεί η πιο πάνω ισότητα της $g(x)$, γίνονται οι παραδοχές ότι ικανοποιούνται οι συνθήκες Dirichlet και η $g(x)$ είναι στο συνεχής στο x . Στην αντίθετη περίπτωση, που η $g(x)$ είναι ασυνεχής στο x τότε ο όρος $g(x)$ στην ισότητα πρέπει να πάρει την μορφή:

$$\frac{g(x+0) + g(x-0)}{2}.$$

Οι διπλές σειρές Fourier είναι η εφαρμογή του αναπτύγματος Fourier από μια συνάρτηση μιας μόνο μεταβλητής x , σε συναρτήσεις με δύο μεταβλητές x και y δηλαδή $g(x, y)$. Με αυτό τον τρόπο η $g(x, y)$ μπορεί να αναπτυχθεί σε μια διπλή ημιτονική σειρά Fourier:

$$g(x, y) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} B_{mn} \sin \frac{m\pi x}{L_1} \sin \frac{n\pi y}{L_2}$$

$$\text{όπου} \quad B_{mn} = \frac{4}{L_1 L_2} \int_0^{L_1} \int_0^{L_2} g(x, y) \sin \frac{m\pi x}{L_1} \sin \frac{n\pi y}{L_2} dx dy$$

Με τον ίδιο τρόπο μπορούν να εκφραστούν και οι συνημιτονικές σειρές ή οι σειρές με συνημίτονα και ημίτονα και να διατυπωθούν οι τριπλές, πολλαπλές κλπ. σειρές Fourier. Έτσι μπορούν να επιλυθούν πολλά προβλήματα συνοριακών τιμών που επικρατούν στις θετικές επιστήμες (π.χ. αγωγή της θερμότητας). [2]

\

3 Ολοκληρώματα Fourier και Εφαρμογές

3.1 Ολοκλήρωμα Fourier

Έχει εξεταστεί η ανάπτυξη σε σειρά Fourier μιας συνάρτησης $g(x)$ με περίοδο $2L$. Όταν το $L \rightarrow \infty$ τότε η σειρά μετατρέπεται σε ολοκλήρωμα Fourier. Η $g(x)$ πληρώνοντας τις πιο κάτω συνθήκες: η ίδια αλλά και η $g'(x)$ να είναι τμηματικά συνεχείς σε οποιοδήποτε πεπερασμένο διάστημα, το $\int_{-\infty}^{\infty} |g(x)| dx$ να συγκλίνει δηλαδή η συνάρτηση να είναι απόλυτα ολοκληρώσιμη στο $(-\infty, \infty)$, τότε με βάση το ολοκληρωτικό θεώρημα του Fourier ορίζεται ως:

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

$$\text{όπου} \quad A(\alpha) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} g(x)\cos\alpha x dx$$

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

Ο ορισμός αυτός της συνάρτησης $g(x)$ εφαρμόζεται μόνο όταν είναι συνεχής στο σημείο x διαφορετικά όπως συμβαίνει και στις σειρές Fourier πρέπει όπου $g(x)$ να μετατραπεί σε $\frac{g(x+0)+g(x-0)}{2}$. Οι συνθήκες αυτές δεν είναι αναγκαίες και παρουσιάζουν κοινά στοιχεία με τις εξισώσεις των σειρών Fourier και η ισότητα της $g(x)$ ονομάζεται συχνά ολοκληρωτικό ανάπτυγμα Fourier της $g(x)$.

Τα ολοκληρώματα Fourier μπορούν γραφούν με πάνω από μία μορφές όπως:

$$g(x) = \frac{1}{\pi} \int_{\alpha=0}^{\infty} \int_{u=-\infty}^{\infty} g(u)\cos\alpha(x-u) du d\alpha$$

$$g(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} g(u)e^{i\alpha(x-u)} du d\alpha$$

$$g(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\alpha x} d\alpha \int_{-\infty}^{\infty} g(u)e^{i\alpha u} du$$

όμως η $g(x)$ δεν είναι συνεχής στο x και πρέπει να αντικατασταθεί η $g(x)$ με τον όρο $\frac{g(x+0)+g(x-0)}{2}$. Οι εξισώσεις αυτές απλοποιούνται όταν η $g(x)$ είναι άρτια ή περιττή συνάρτηση και ορίζονται ως:

$$g(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \sin ax \, da \int_0^{\infty} g(u) \sin au \, du \quad \text{όταν η } g(x) \text{ είναι περιττή συνάρτηση}$$

$$g(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \cos ax \, da \int_0^{\infty} g(u) \cos au \, du \quad \text{όταν η } g(x) \text{ είναι άρτια συνάρτηση}$$

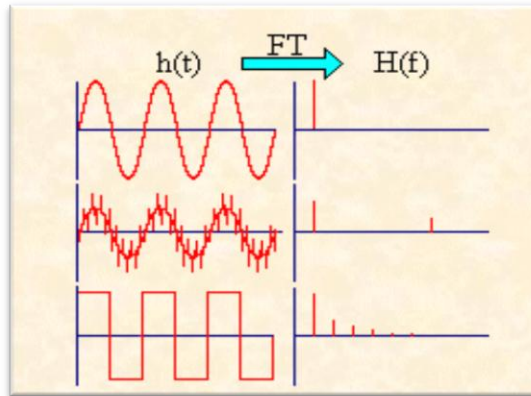
3.2 Μετασχηματισμοί Fourier

Ο Μετασχηματισμός Fourier είναι η μαθητική διαδικασία η οποία μετατρέπει μια συνάρτηση σε άθροισμα απείρων περιοδικών συνημιτονοειδών και ημιτονοειδών συναρτήσεων. Το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι η δημιουργία μιας νέας συνάρτησης με διαφορετικό πεδίο ορισμού, με αποτέλεσμα μια μετάβαση από το πεδίο του χρόνου στο πεδίο της συχνότητας και το αντίστροφο.

Η φυσική έννοια των μετασχηματισμών Fourier μπορεί να δοθεί ως το φάσμα μιας κυματομορφής. Ισχύει και το αντίστροφο, μια ηλεκτρική κυματομορφή μπορεί να γίνει αντιληπτή πάνω σε ένα παλμογράφο ως συνάρτηση του χρόνου t και το φάσμα της μπορεί να εντοπιστεί και να επεξεργαστεί με το φασματοσκόπιο. Επομένως, η κυματομορφή είναι σε συνάρτηση με το χρόνο ενώ το φάσμα είμαι μια συνάρτηση με τη συχνότητα. Γενικά, ο μετασχηματισμός Fourier είναι η μέτρηση της κατανομής της συχνότητας κάποιου σήματος.

Η συχνότητα αναπαριστά το σήμα στο πεδίο του χρόνου και αναλύει το ρυθμό της χρονικής μεταβολής ενός σήματος.

- Γρήγορες μεταβολές σε συνάρτηση του χρόνου \longrightarrow υψηλή συχνότητα
- Αργές μεταβολές \longrightarrow χαμηλή συχνότητα



Εικόνα 3: Μια πρακτική εφαρμογή του μετασχηματισμού Fourier για την μετάβαση από το πεδίο του χρόνου ($h(t)$) στο πεδίο της συχνότητας ($H(f)$).

Με βάση την εξίσωση:

$$g(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iax} da \int_{-\infty}^{\infty} g(u) e^{iau} du$$

και θέτοντας:

$$G(a) = \int_{-\infty}^{\infty} g(u) e^{iau} du$$

τότε προκύπτει η εξίσωση:

$$g(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G(a) e^{iax} da$$

Με αυτό τον τρόπο η $G(x)$ θεωρείται ως η μετασχηματισμένη συνάρτηση Fourier της συνάρτησης $g(x)$ και ορίζεται ως $G(x) = \mathcal{G} \{g(x)\}$. Η $g(x)$ είναι το αποτέλεσμα του αντίστροφου μετασχηματισμού Fourier της $G(a)$ και ορίζεται ως $g(x) = \mathcal{G}^{-1} \{G(a)\}$. Οι εξισώσεις των συναρτήσεων $G(a)$ και $g(x)$ καλούνται ως οι ορισμοί του μετασχηματισμού Fourier και του αντίστροφου μετασχηματισμού Fourier αντίστοιχα. Οι σταθερές 1 και $1/2\pi$ μπορούν να πάρουν διαφορετικές τιμές αρκεί να έχουν γινόμενο $1/2\pi$. [3]

3.2.1 Θεώρημα δειγματοληψίας Nyquist-Shannon

Κατά την επεξεργασία ενός σήματος, δειγματοληψία είναι η μετατροπή του συνεχούς σήματος σε διακριτό σήμα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η μετατροπή ενός συνεχούς σήματος, όπως είναι το ηχητικό σήμα σε μια σειρά από σήματα διακριτού χρόνου. Η δειγματοληψία σχετίζεται τόσο με σήματα που μεταβάλλονται χρονικά σε μία διάσταση όσο και με σήματα που μεταβάλλονται χρονικά σε πολλές διαστάσεις όπως οι εικόνες. Στη Μοριακή Δυναμική πραγματοποιούμε δειγματοληψία «δομών» και ταχυτήτων των ατόμων καθώς η αρχική δομή εξελίσσεται στο χρόνο, με μια συγκεκριμένη συχνότητα, με αποτέλεσμα να προκύπτει ένα διακριτό «σήμα».

Θεωρώντας $f_c(t)$ ένα συνεχές μονοδιάστατο σήμα, όπου c το αρχικό της λέξης *continuous* δηλαδή συνεχές, η δειγματοληψία θα πραγματοποιηθεί παίρνοντας δείγματα του σήματος ανά ίσα χρονικά διαστήματα T δευτερόλεπτα. T καλείται η περίοδος της δειγματοληψίας του σήματος. Το σήμα $f[n]$ ορίζεται ως:

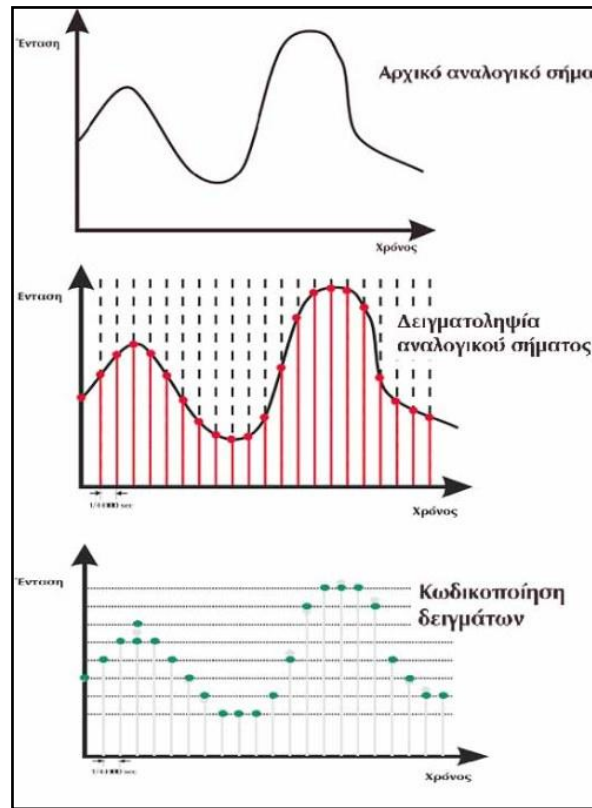
$$f[n] = f_c(nT), \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Ο ρυθμός-συχνότητα με τον οποίο πραγματοποιείται η δειγματοληψία έχει μονάδα μέτρησης H_z και δηλώνει τον αριθμό των δειγμάτων σε ένα δευτερόλεπτο. Για παράδειγμα, αν ο ρυθμός, f_s (από τα αρχικά των λέξεων *sampling frequency*) με τον οποίο γίνεται η δειγματοληψία είναι $1000 H_z$, τότε κάθε δευτερόλεπτο ο αριθμός των δειγμάτων είναι 1000. Το χρονικό διάστημα μεταξύ των δειγμάτων υπολογίζεται από τον τύπο: $f_s = \frac{1}{T}$ και αν $f_s = 2000 H_z$ τότε: $T = \frac{1}{f_s} = \frac{1}{2000} = 0,002 \text{ sec}$.

Το Θεώρημα δειγματοληψίας Nyquist-Shannon απαντά εν μέρει στο βασικό ερώτημα που σχετίζεται με τις συνθήκες που πρέπει να πληρούνται για να ανακατασκευαστεί πλήρως ένα σήμα (π.χ. φάσμα υπερύθρου από τη Μοριακή Δυναμική). Πλήρως μπορεί να ανακατασκευαστούν, τα σήματα τα οποία στο πεδίο της συχνότητας παρουσιάζουν μια μέγιστη τιμή συχνότητας, δηλαδή είναι περιορισμένου φάσματος, όταν ο ρυθμός της δειγματοληψίας είναι μεγαλύτερος ή ίσος από το διπλάσιο της μέγιστης συχνότητας που εμφανίζουν. Επομένως, έχοντας ένα συνεχές σήμα περιορισμένου εύρους $f_c(t)$, όπου $f_c(i\Omega) = 0$ για $|\Omega| \leq \Omega_N$ και $\Omega = \frac{2\pi}{T}$ (η συχνότητα εκφρασμένη σε ακτίνια/sec, τότε το σήμα

$f_c(t)$, προσδιορίζεται και ανακατασκευάζεται από τα δείγματα του $f[f] = f_c(nT)$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ μόνο όταν $\Omega_s = \frac{2\pi}{T} \geq 2\Omega_N$ ή όταν $f_s \geq 2f_N$.

Το Θεώρημα βρίσκει εφαρμογή στην μετατροπή του αναλογικού σήματος του ήχου σε ψηφιακό σήμα. Ο ήχος είναι ένα συνεχές σήμα με πυκνώματα και αραιώματα του αέρα, το οποίο με το μικρόφωνο μετατρέπεται σε ηλεκτρική ένταση ρεύματος. Αφού μετατραπεί το σήμα σε διακριτό και στην συνέχεια γίνεται στρογγυλοποίηση μετατρέποντας τις τιμές του διακριτού σήματος σε ψηφιακές.[1]



Εικόνα 4: Γραφική απεικόνιση μετατροπής συνεχούς σήματος σε διακριτό σήμα.

3.2.2 Σνημιτονοειδής και Ημιτονοειδής Μετασχηματισμός Fourier

Στην περίπτωση που $g(x)$ είναι άρτια συνάρτηση τότε το ολοκληρωτικό θεώρημα Fourier ορίζει την συνάρτηση ως:

$$g(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \cos ax \, da \int_0^{\infty} g(u) \cos au \, du$$

και θέτοντας:

$$G_c(a) = \int_0^{\infty} f(u) \cos au \, du$$

τότε προκύπτει η εξίσωση:

$$g(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} G_c(a) \cos ax \, da$$

Η συνάρτηση $G_c(a)$ θεωρείται συνημιτονοειδής μετασχηματισμένη Fourier της $g(x)$ ενώ η $g(x)$ καλείται ως αντίστροφος συνημιτονοειδής μετασχηματισμός Fourier της $G_c(a)$.

Ομοίως συμβαίνει και στην περίπτωση όπου η $g(x)$ είναι περιττή συνάρτηση. Το ολοκληρωτικό θεώρημα Fourier ορίζεται ως:

$$g(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \sin ax \, da \int_0^{\infty} g(u) \sin au \, du$$

και θέτοντας:

$$G_c(a) = \int_0^{\infty} f(u) \sin au \, du$$

τότε προκύπτει η εξίσωση:

$$g(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} G_c(a) \sin ax \, da$$

Η συνάρτηση $G_c(a)$ θεωρείται ημιτονοειδής μετασχηματισμός Fourier της $g(x)$ ενώ η $g(x)$ καλείται ως αντίστροφος ημιτονοειδής μετασχηματισμός Fourier της $G_c(a)$.

Πίνακας 1: Συναρτήσεων και Μετασχηματισμένες Συναρτήσεις Fourier [4]

	Συνάρτηση $G(x)$	Μετασχηματισμένη συνάρτηση $g(x)$
1	$\frac{\sin ax}{x}$	$\begin{cases} \sqrt{\frac{\pi}{2}} & \alpha < a \\ 0 & \alpha > a \end{cases}$
2	$\begin{cases} e^{iwx} & (p < x < q) \\ 0 & (x < p, x > q) \end{cases}$	$\frac{i}{\sqrt{2\pi}} \frac{e^{ip(w+a)} - e^{iq(w+a)}}{(w+a)}$
3	$\begin{cases} e^{-cx+iwx} & (x > 0) \\ & (c > 0) \\ 0 & (x < 0) \end{cases}$	$\frac{i}{\sqrt{2\pi}(w+a+ic)}$
4	$\cos px^2$	$\frac{1}{\sqrt{2p}} \cos \left[\frac{a^2}{4p} - \frac{\pi}{4} \right]$
5	$\sin px^2$	$\frac{1}{\sqrt{2p}} \cos \left[\frac{a^2}{4p} - \frac{\pi}{4} \right]$
6	$\frac{e^{-a x }}{\sqrt{ x }}$	$\frac{\sqrt{\sqrt{(a^2+a^2)}+a}}{\sqrt{(a^2+a^2)}}$
7	$\frac{\cosh ax}{\cosh \pi x} \quad -\pi < a < \pi$	$\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\cos \frac{a}{2} \cosh \frac{a}{2}}{\cosh a + \cos a}$
8	$\frac{\sinh ax}{\sinh \pi x} \quad -\pi < a < \pi$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sin a}{\cosh a + \cos a}$

3.2.3 Διακριτός Μετασχηματισμός Fourier - Discrete Time Fourier Transform

Ο Μετασχηματισμός Fourier είναι πολύ βασικός κατά την επεξεργασία σημάτων και συστημάτων συνεχούς ή διακριτής ανεξάρτητης μεταβλητής. Με την εφαρμογή του περιοδικές συναρτήσεις και ακολουθίες επεξεργάζονται σε αθροίσματα όρων όπου ο κάθε

όρος εμφανίζει μια αρμονική ταλάντωση. Στη συνέχεια, θα αναπτυχθεί ο Διακριτός μετασχηματισμός Fourier (DFT) και θα αναλυθεί περαιτέρω η Διακριτή Σειρά Fourier (DFS) καθώς επίσης και ο μετασχηματισμός Fourier διακριτού χρόνου (DTFT) όπως και ο αντίστροφος μετασχηματισμός Fourier. Τόσο η χρήση τους όσο η εφαρμογή τους στην ανάλυση των σημάτων και των συστημάτων κρίνεται απαραίτητη προϋπόθεση την κατανόηση των ορισμών, των ιδιοτήτων και των σχέσεων μεταξύ τους. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να γίνει η μεταβίβαση από τις ταχύτητες των ατόμων ενός μορίου στο φάσμα απορρόφησης του μορίου θεωρητικά - υπολογιστικά. Μέσα από τη Μοριακή Δυναμική περιγράφονται οι κινήσεις των ατόμων ενός μορίου στο χώρο με τη χρήση των εξισώσεων του Νεύτωνα. Από τις προσομοιώσεις που πραγματοποιούνται προκύπτουν οι χρονο-σειρές αποστάσεων δεσμών και ταχυτήτων των ατόμων. Εφαρμόζοντας το Διακριτό Μετασχηματισμό Fourier στις χρονο-σειρές που περιγράφουν τη μεταβολή της ταχύτητας με το χρόνο, προκύπτει το δονητικό φάσμα.

Με βάση το θεώρημα Fourier, κάθε σήμα μπορεί να αναπτυχθεί σε ένα άθροισμα απλών ημιτονοειδών σημάτων με συγκεκριμένα πλάτη και συχνότητες. Επομένως, ένα σήμα μπορεί να απεικονιστεί είτε γνωρίζοντας την τιμή του σήματος για κάθε χρονική στιγμή, είτε γνωρίζοντας το πλάτος και τη φάση του ημιτονοειδούς σήματος κάθε συχνότητας. Για σήματα διακριτού χρόνου, το σήμα στο πεδίου συχνοτήτων υπολογίζεται με το Διακριτό Μετασχηματισμό Fourier (Discrete Fourier Transform DFT). Οι συντελεστές ενός πεπερασμένου μήκους N σήματος x είναι.

Η παρακάτω εξίσωση περιγράφει τον Μοναδιαίο (unitary) Διακριτό Μετασχηματισμό Fourier (DFT) N σημείων.

$$C_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{-j\frac{2\pi}{N}kn} \cdot x[n]$$

και ακολούθως δίδεται η Διακριτή Σειρά Fourier (DFT):

$$x[n] = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=0}^{N-1} C_k \cdot e^{-j\frac{2\pi}{N}kn}$$

όπου: N οι τιμές του διανύσματος και $e^{-j\frac{2\pi}{N}kn}$ ο πυρήνας.

Ο Διακριτός Μετασχηματισμός Fourier N σημείων του $x(n)$, δίδεται μετά από δειγματοληψία της κυκλικής συχνότητας ω του μετασχηματισμού Fourier του $x(n)$ με δείγματα τα οποία απέχουν διαδοχικά μεταξύ τους με απόσταση $2\pi/N$. Αυξάνοντας το μήκος N προσθέτοντας μηδενικές τιμές στο τέλος του $x(n)$, ο μετασχηματισμός Fourier δεν αλλάζει, θα αυξηθεί, ωστόσο, το πλήθος των δειγμάτων του Διακριτού μετασχηματισμού Fourier N σημείων.

Η ποσότητα $\omega_k = \frac{2\pi}{N}k$, $k = 0, \dots, N - 1$, καλείται ως κυκλική συχνότητα και παίρνει N διακριτές τιμές από 0 έως $(2\pi(N-1))/N$. Για τα σήματα μη πεπερασμένου μήκους το $N \rightarrow \infty$ και η μεταβλητή ω_k δεν ισχύει ενώ πλέον ορίζεται η μεταβλητή $\omega \in [2\pi]$. Ο Διακριτός μετασχηματισμός Fourier δίδεται από τη σχέση:

$$\tilde{F}(\omega) = F(e^{i\omega}) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-i\omega n} \cdot x[n]$$

Για να προσδιοριστούν οι τιμές $x[n]$ πραγματοποιούνται τα εξής βήματα:

Βήμα 1: Πολλαπλασιάζονται και τα δύο μέλη της εξίσωσης $\tilde{F}(\omega)$ με τον όρο $e^{-i\omega m}$:

$$e^{-i\omega m} F(e^{i\omega}) = e^{i\omega m} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-i\omega n} \cdot x[n]$$

$$e^{-i\omega m} F(e^{i\omega}) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{i\omega m} e^{-i\omega n} \cdot x[n]$$

$$e^{-i\omega m} F(e^{i\omega}) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{i\omega(m-n)} \cdot x[n]$$

Βήμα 2: Ολοκληρώνονται και τα δύο μέλη της ισότητας με διάστημα $(-\pi, \pi)$:

$$\int_{-\pi}^{\pi} e^{i\omega m} F(e^{i\omega}) d\omega = \int_{-\pi}^{\pi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{i\omega(m-n)} \cdot x[n] d\omega = x[n] \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int_{-\pi}^{\pi} e^{i\omega(m-n)} d\omega$$

Βήμα 3: Θεωρώντας ότι $m=n$:

$$\int_{-\pi}^{\pi} e^{i\omega(m-n)} d\omega = \int_{-\pi}^{\pi} e^0 \int_{-\pi}^{\pi} d\omega = 2\pi$$

Βήμα 3: Θεωρώντας $m \neq n$:

$$\int_{-\pi}^{\pi} e^{i\omega(m-n)} d\omega = \left. \frac{e^{i\omega(m-n)}}{i(m-n)} \right|_{-\pi}^{\pi} = \frac{e^{i\pi(m-n)} - e^{-i\pi(m-n)}}{i(m-n)} =$$

$$\frac{\cos((m-n)\pi) + \sin((m-n)\pi) - \cos(-(m-n)\pi) - i\sin(-(m-n)\pi)}{i(m-n)} = \frac{-1 + 0 + 1 - 0}{i(m-n)} = 0$$

επομένως η εξίσωση:

$$\int_{-\pi}^{\pi} e^{i\omega m} F(e^{i\omega}) d\omega = \int_{-\pi}^{\pi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{i\omega(m-n)} \cdot x[n] d\omega = x[n] \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int_{-\pi}^{\pi} e^{i\omega(m-n)} d\omega$$

μετατρέπεται σε:

$$\int_{-\pi}^{\pi} e^{i\omega n} d\omega = 2\pi \cdot x[n]$$

Αυτή η σχέση αποτελεί τον Αντίστροφο Μετασχηματισμό Fourier διακριτού χρόνου (DTFT).

$$\boxed{x[n] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{i\omega n} F(e^{i\omega}) d\omega}$$

Για να οριστεί ο Αντίστροφος μετασχηματισμός Fourier διακριτού χρόνου κάποιου σήματος πρέπει η $\sum_{n=-\infty}^{\infty} |x[n]|$ να συγκλίνει. Αντίθετα, για σήματα μη πεπερασμένου μήκους που είναι περιοδικά δεν συγκλίνει και επομένως δεν μπορεί να προσδιοριστεί ο DTFT. Θεωρώντας ότι $\tilde{x}[n]$ είναι περιοδικό διακριτό σήμα με πρωτεύουσα περίοδο N ισχύει ότι:

$$\tilde{x}[n] = \tilde{x}[n + \lambda N]$$

αν $x[n]$ αποτελεί σήμα πεπερασμένου μήκους N σημείων τότε

$$x[n] = \tilde{x}[n](u[n] - u[n - N])$$

$$\tilde{x}[n] = x[n \bmod N]$$

όπου $(n \bmod N)$ είναι το υπόλοιπο της διαίρεσης του n με το N . Ισχύει ότι:

$$n = N\lambda + (n \bmod N) \text{ και } 0 \leq (n \bmod N) \leq N - 1$$

λ : το πηλίκο της διαίρεσης του n με το N .

Ο Διακριτός Μετασχηματισμός Fourier του $x[n]$ (με πεπερασμένο μήκος) ορίζεται ως:

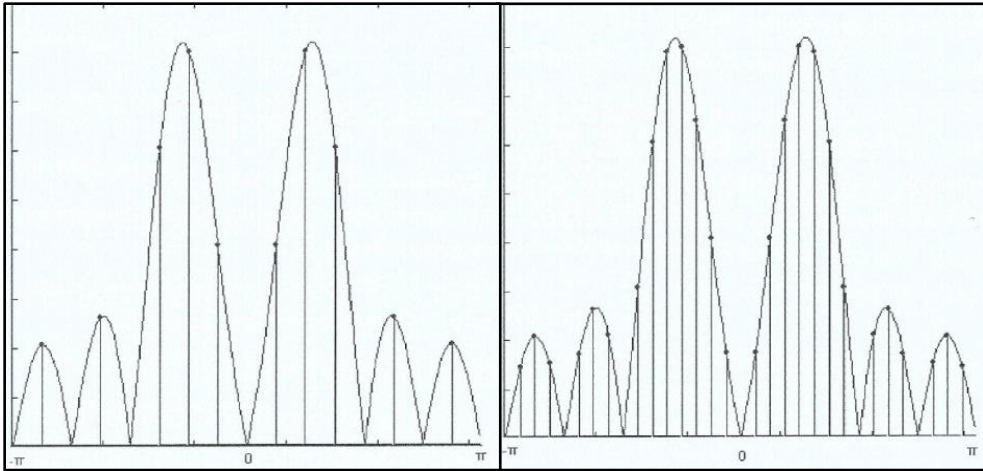
$$C_k = \sum_{n=0}^{N-1} e^{-i\frac{2\pi}{N}kn} \cdot x[n] \quad \text{ή} \quad X(k) = \sum_{n=0}^{N-1} e^{-i\frac{2\pi}{N}kn} \cdot x[n]$$

Η Διακριτή Σειρά Fourier κάποιου διακριτού σήματος ορίζεται ως:

$$x[n] = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} C_k e^{i\frac{2\pi}{N}kn} \quad \text{ή} \quad x[n] = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} X(k) \cdot e^{i\frac{2\pi}{N}kn}$$

αφού $x[n] = \tilde{x}[n]$ για $n = 0, \dots, N - 1$ ο DFT ορίζεται ως:

$$C_k = \sum_{n=0}^{N-1} e^{-i\frac{2\pi}{N}kn} \cdot \tilde{x}[n]$$



Εικόνα 5: Διαγράμματα πλάτους $FT\{\cos(2\pi n/8)\}$ και οι DFT-N σημείων για $N = 8$ και $N = 16$ αντίστοιχα.

Τη Διακριτή Σειρά Fourier του σήματος αποτελεί η ακόλουθη εξίσωση:

$$\tilde{x}[n] = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} C_k e^{i\frac{2\pi}{N}kn} \quad \text{ή} \quad \tilde{x}[n] = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} X(k) \cdot e^{i\frac{2\pi}{N}kn}$$

Συνοψίζοντας τα πιο πάνω για τα περιοδικά σήματα χρησιμοποιείται ο Διακριτός μετασχηματισμός Fourier (DFT) και η Διακριτή Σειρά Fourier (DFS). Για κάποιο διακριτό σήμα $x(n)$ πεπερασμένου μήκους N χρησιμοποιείται ο Μετασχηματισμός Fourier (FT) και ο Διακριτός μετασχηματισμός Fourier (DFT) N δειγμάτων όπως εκφράζεται από τις εξισώσεις:

$$X(e^{i\omega}) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} x(n) \cdot e^{-i\omega n} = \sum_{n=0}^{N-1} x(n) \cdot e^{-i\omega n}, \quad \omega \in (-\pi, \pi]$$

$$X(k) = \sum_{n=0}^{N-1} x(n) \cdot e^{-i\frac{2\pi}{N}kn}$$

και έτσι προκύπτει ότι: $X(k) = X(e^{i\omega})|_{\omega=\frac{2\pi}{N}k}, k = 0, \dots, N - 1$

Πίνακας 2: Οι ιδιότητες του μετασχηματισμού Fourier διακριτού χρόνου [4]

Ιδιότητες	Συνάρτηση	Μετασχηματισμός Fourier διακριτού χρόνου
Γραμμικότητα	$a \cdot x(n) + b \cdot y(n)$	$a \cdot X(e^{i\omega}) + b \cdot Y(e^{i\omega})$
Μετατόπιση στο χρόνο	$x(n - n_0)$	$e^{-in_0\omega} \cdot X(e^{i\omega})$
Αντιστροφή στο χρόνο	$x(-n)$	$X(e^{-i\omega})$
Διαμόρφωση	$e^{-in_0\omega} \cdot x(n)$	$X(e^{i(\omega-\omega_0)})$
Συνέλιξη στο χρόνο	$x(n) * y(n)$	$X(e^{i\omega}) \cdot Y(e^{i\omega})$
Μιγαδική Συζυγία	$x^*(n)$	$X^*(e^{-i\omega})$
Παραγωγήιση	$n \cdot x(n)$	$j \frac{dX(e^{i\omega})}{d\omega}$
Πολλαπλασιασμός στο χρόνο	$x(n) \cdot y(n)$	$\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} X(e^{i\theta}) \cdot Y(e^{i(\omega-\theta)}) \cdot d\theta$

Παράδειγμα: Ο μετασχηματισμός Fourier διακριτού χρόνου της εξίσωσης:

$$x_1(n) = a^n \cdot u(n) \quad |a| < 1$$

ορίζεται ως:

$$X_1(e^{i\omega}) = \sum_{n=0}^{\infty} a^n \cdot e^{-in\omega} = \sum_{n=0}^{\infty} (a \cdot e^{-i\omega})^n$$

Χρησιμοποιώντας τις γεωμετρικές προόδους το άθροισμα αυτό ορίζεται ως:

$$X_1(e^{i\omega}) = \frac{1}{1 - a \cdot e^{-i\omega}}$$

Παρόμοια και για τη εξίσωση:

$$x_2(n) = -a^n \cdot u(-n - 1) \quad |a| < 1$$

ο μετασχηματισμός Fourier διακριτού είναι:

$$X_2(e^{i\omega}) = \sum_{n=0}^{\infty} x_2(n) \cdot e^{-in\omega} = \sum_{n=0}^{-1} a^n \cdot e^{-in\omega}$$

Αλλάζοντας τα όρια προκύπτει ότι:

$$X_2(e^{i\omega}) = - \sum_{n=1}^{\infty} a^{-n} \cdot e^{-in\omega} = - \sum_{n=0}^{\infty} (a^{-1} \cdot e^{-i\omega})^n + 1$$

Υποθέτοντας ότι $|a| > 1$ τότε:

$$X_2(e^{i\omega}) = - \frac{1}{1 - a^{-1} \cdot e^{i\omega}} + 1 = \frac{1}{1 - a \cdot e^{-i\omega}}$$

Και οι δύο εξισώσεις παρουσιάζουν τον ίδιο μετασχηματισμό Fourier διακριτού χρόνου

$$x_1(n) = a^n u(n) \text{ και } x_2(n) = -a^n \cdot u(-n - 1)$$

3.2.4 Ταχύς Μετασχηματισμός Fourier - Fast Fourier Transform (FFT)

Με τη βοήθεια του Ταχύ Μετασχηματισμού Fourier ένας τεράστιος αριθμός υπολογισμών μπορεί να εξαλειφθεί χωρίς να μειωθεί η ακρίβεια του DFT. Η προσέγγιση του FFT αποτελεί ένα πολύ σημαντικό εργαλείο υπολογισμού και γι' αυτό ο DFT βρήκε ευρύτατες εφαρμογές με την πάροδο των χρόνων. Με τη μέθοδο αυτή χωρίζεται ο υπολογισμός του DFT μιας ακολουθίας μήκους N σε DFTs με μικρότερο μήκος, οι οποίοι συνδυάζονται για να σχηματιστεί ο DFT με διάφορους τρόπους, από τους οποίους οι βασικοί είναι ο αποδεκατισμός στο χρόνο ή στη συχνότητα. Βασικό στοιχείο της διαδικασίας αυτής αποτελεί η εφαρμογή του DFT σε αριθμό διακριτών δεδομένων που είναι δύναμη του δύο δηλαδή $N = 2^n$. Χωρίς αυτή την προϋπόθεση ο Ταχύς Μετασχηματισμός Fourier δεν μπορεί να αξιοποιήσει την ιδιότητα του για γρήγορους υπολογισμούς.

Ο Ταχύς Μετασχηματισμός Fourier μπορεί να εφαρμοστεί σε ένα πίνακα DFT εξ' αιτίας της συμμετρίας και της περιοδικότητας των τιμών του πίνακα. Έχει αναπτυχθεί ένα

πλήθος από διαφορετικούς αλγόριθμους που επιτυγχάνουν τον μεταχηματισμό FFT και η διαφορετικότητά τους οφείλεται στο πλήθος και στο είδος των πράξεων καθώς και στο μέγεθος της απαιτούμενης μνήμης. Κατά την Ανάλυση Κώδικα MATLAB εφαρμόζεται συγκεκριμένος αλγόριθμος ο οποίος βοηθά στο να υπολογιστεί το φάσμα απορρόφησης με περισσότερη ακρίβεια, λιγότερους υπολογισμούς και να είναι λιγότερο «θορυβώδες». Χρησιμοποιήθηκε αυτή η μέθοδος να προσδιοριστεί το δονητικό φάσμα των μορίων σε πιο σύντομο χρονικό διάστημα, χωρίς να προστίθεται περισσότερο σφάλμα στους υπολογισμούς καθώς η μέθοδος αυτή παρέχει ικανοποιητικό αποτέλεσμα απαλείφοντας αχρείαστους υπολογισμούς και εξοικονομώντας χρόνο και μνήμη στον Ηλεκτρονικό Υπολογιστή. [2]

4 Συνάρτηση Αυτοσυσχέτισης – Velocity Autocorrelation Function (VAF)

Η VAF αποτελεί ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα συνάρτησης Αυτο-συσχέτισης που εξαρτάται από το χρόνο. Αποτελεί ένα ιδιαίτερα σημαντικό αναλυτικό εργαλείο, καθώς αποκαλύπτει την υποκείμενη φύση των δυναμικών διαδικασιών που λειτουργούν σε ένα μοριακό σύστημα. Συγκεκριμένα, προκύπτει από ένα μοριακό σύστημα, με τις κινήσεις των ατόμων του να εξελίσσονται στο χρόνο, όπως και οι αντίστοιχες ταχύτητες.

Σε ένα επιλεγμένο αρχικό χρόνο t_0 (δηλαδή κάποια στιγμή που θα επιλεγθεί για να αρχίσει η ανάλυση) καταγράφεται η ταχύτητα V_i του κάθε ατόμου i στο σύστημα στις τρεις συνιστώσες (V_x, V_y, V_z) . Ακολούθως γίνεται η καταγραφή των ταχυτήτων με ένα συγκεκριμένο βήμα χρόνου Δt :

$$V_i(t_0) = V_x(t_0), V_y(t_0), V_z(t_0)$$

Το πρώτο βήμα για τον υπολογισμό της VAF(t) σε κάθε χρονική στιγμή είναι ο προσδιορισμός της VAF σε χρόνο μηδέν ($t_0 = 0$).

$$C_v(t = 0) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (v_i(t = t_0) * v_i(t = t_0))$$

Το επόμενο βήμα συνίσταται στην καταγραφή της ταχύτητας στις τρεις συνιστώσες (x, y, z) σε χρόνο $t = t_0 + \Delta t$ για κάθε άτομο (i):

$$V_i = (V_x(t_0 + \Delta t), V_y(t_0 + \Delta t), V_z(t_0 + \Delta t))$$

και μπορεί πλέον να υπολογιστεί το επόμενο σημείο της VAF ως:

$$C_v(t = \Delta t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (v_i(t = t_0) * v_i(t = t_0 + \Delta t))$$

Επαναλαμβάνεται αυτή τη διαδικασία σε κάθε επόμενο βήμα-σημείο του χρόνου ώστε να προκύψει μια ακολουθία από σημεία της VAF:

$$C_v(t = n\Delta t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (v_i(t = t_0) * v_i(t = t_0 + n\Delta t))$$

Συνήθως σταματά αυτή η διαδικασία μετά από μια συγκεκριμένη τιμή του n και στη συνέχεια υπολογίζονται και πάλι τα σημεία της VAF από νέο αρχικό χρόνο t_0 , σε διαφορετικό χρονικό διάστημα. Με τη διαδικασία αυτή προκύπτει ένας αριθμός από χρονοσειρές VAF που περιγράφουν τη δυναμική του συστήματός σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα.

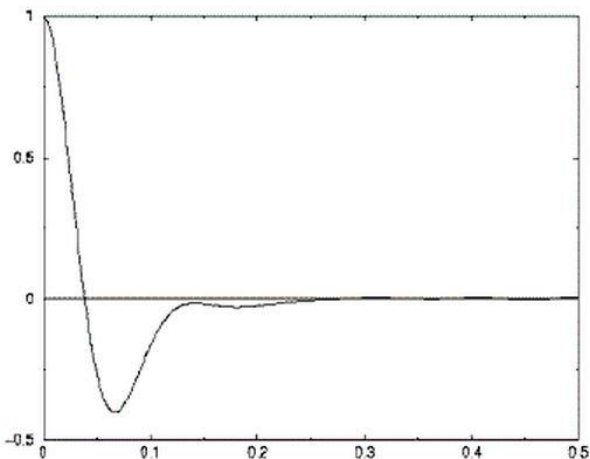
4.1 Η χρήση της VAF στο υπό μελέτη μοριακό σύστημα

Θεωρώντας ότι στο μοριακό σύστημα υπάρχει μόνο ένα άτομο(i) τη χρονική στιγμή $t = 0$, το άτομο(i) έχει μια συγκεκριμένη ταχύτητα $V(i)$. Στο σύστημα δεν υπάρχουν άλλα άτομα για να αλληλεπιδράσει οπότε από τους νόμους του Νεύτωνα, για την κίνηση, προκύπτει ότι το άτομο θα διατηρήσει αυτή την ταχύτητα για όλο το χρονικό διάστημα. Αυτό σημαίνει ότι όλα τα σημεία της $VAF(t)$ θα έχουν την ίδια τιμή. Αν υπάρχουν άλλα άτομα και συμπεριφέρονται σαν αυτό (χωρίς αλληλεπιδράσεις), η γραφική παράσταση που θα προκύψει θα είναι μια οριζόντια γραμμή. Επομένως, η γραφική παράσταση της VAF που είναι σχεδόν οριζόντια, υποδηλώνει πολύ αδύναμες-ασθενείς δυνάμεις που ενεργούν στα στοιχεία του συστήματος.

Από την άλλη πλευρά, τι συμβαίνει με τις ταχύτητες όταν οι δυνάμεις είναι μικρές, αλλά δεν είναι αμελητέες; Αναμένεται τόσο το μέγεθος της ταχύτητας όσο και η κατεύθυνση των ατόμων να αλλάζουν σταδιακά με την επιρροή αυτών των μικρών δυνάμεων. Σε αυτή την περίπτωση αναμένονται τα αποτελέσματα από την αυτό-συσχέτιση μεταξύ:

$$Vi(t = t_0) \text{ με } Vi(t = t_0 + n\Delta t)$$

να μειώνεται κατά μέσο όρο καθώς η ταχύτητα αλλάζει. (Στην στατική μηχανική θεωρείται ότι η ταχύτητα δεν αυτό-συσχετίζεται στο χρόνο, το οποίο σημαίνει ότι το άτομο «ξεχνά» την αρχική του ταχύτητα). Σε ένα τέτοιο σύστημα, η γραφική της $VAF(t)$ που θα προκύψει θα μειώνεται εκθετικά δηλώνοντας με αυτό τον τρόπο την ύπαρξη των ασθενών δυνάμεων που μειώνουν σιγά – σιγά την αυτο-συσχέτιση της ταχύτητας.



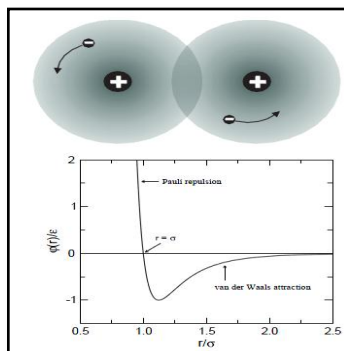
Εικόνα 6: Γραφική παράσταση της VAF.

4.1.1 Ισχυρές διατομικές δυνάμεις

Οι ισχυρές δυνάμεις εμφανίζονται σε συστήματα υψηλής πυκνότητας όπως στερεά και υγρά, όπου τα άτομα είναι δομημένα με τέτοιο τρόπο ώστε να βρίσκονται πάρα πολύ κοντά μεταξύ τους. Υπό τις συνθήκες αυτές, τα άτομα τείνουν να αναζητήσουν περιοχές όπου υπάρχει ισορροπία μεταξύ των απωθητικών και ελκτικών δυνάμεων, για τον λόγο ότι σε αυτές τις περιοχές τα άτομα βρίσκονται ενεργειακά σταθερά (σε χαμηλότερη ενέργεια). Κατά τη διάρκεια μιας προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής (MD) τα άτομα κινούνται βάσει των εξισώσεων του Νεύτωνα, ξεκινώντας από μια δομή χαμηλότερης ενέργειας. Δίνοντας θερμότητα στο σύστημα (καθορίζοντας τη θερμοκρασία) τα άτομα αποκτούν κινητική ενέργεια και κινούνται στο ελάχιστο ενός «πηγαδιού» δυναμικής ενέργειας.

Στα στερεά αυτές οι περιοχές της δυναμικής ενέργειας είναι εξαιρετικά «βαθείς» με τα άτομα να μην μπορούν εύκολα να διαφύγουν από τις θέσεις τους. Η κίνηση επομένως που πραγματοποιούν είναι μια περιορισμένη ταλάντωση. Το άτομο δηλαδή κινείται έχοντας μια θέση ως σημείο αναφοράς, εκατέρωθεν αυτής της θέσης, αντιστρέφοντας την ταχύτητά του στο τέλος κάθε ταλάντωσης. Εάν υπολογιστεί τώρα τη VAF θα δοθεί μια συνάρτηση που θα ταλαντεύεται έντονα από θετικές σε αρνητικές τιμές και πάλι πίσω. Οι ταλαντώσεις όμως δεν θα είναι του ίδιου μεγέθους, αλλά θα είναι μεταβλητές στο χρόνο επειδή εξακολουθούν να υπάρχουν οι δυνάμεις διαταραχής που δρουν στα άτομα για να αποτρέψουν μια τέλεια

ταλάντωση. Έτσι αυτό που παρατηρείται είναι μια συνάρτηση που υποδηλώνει μια εκθετικά μειωμένη αρμονική κίνηση.



Εικόνα 7: Εικονογραφημένη αναπαράσταση της αλληλεπίδρασης μεταξύ δυο σφαιρικών ουδέτερων ατόμων.

Οι πυρήνες (+) είναι πολύ βαρύτεροι από τα ηλεκτρόνια (-). Κατά την προσέγγιση Born – Oppenheimer η κίνηση των πυρήνων θεωρείται αμελητέα σε σχέση με αυτή των ηλεκτρονίων. Μέσα από την κλασική μηχανική μπορούν να προσδιοριστούν οι περιστροφές και κινήσεις των ατόμων. Η κλασική μηχανική (μέθοδος Μοριακής Δυναμικής MD) μπορεί να μοντελοποιεί τέτοιες αλληλεπιδράσεις μεταξύ πυρήνων και να δώσει την ταχύτητα των ατόμων σε συνάρτηση του χρόνου, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, χωρίς όμως να λαμβάνει υπόψη τις ταχύτατες κινήσεις και θέσεις των ηλεκτρονίων. Σε μεγάλες αποστάσεις των ατόμων κυριαρχούν οι δυνάμεις *Van der Waals*. Σε μικρές αποστάσεις τα άτομα απωθούνται λόγω της αρχής του Pauli. Η διάμετρος του ατόμου μπορεί να οριστεί ως η απόσταση που οι δύο αυτές αλληλεπιδράσεις δεν εμφανίζονται.

Τα υγρά συμπεριφέρονται παρόμοια με τα στερεά, αλλά τώρα τα άτομα δεν έχουν τόσο «σταθερές» θέσεις. Μια εκτενής κίνηση μπορεί να καταστρέψει γρήγορα οποιαδήποτε ταλάντωση. Συνεπώς, η $VAF(t)$ ίσως να παρουσιάζεται ως μια συνάρτηση που μειώνεται εκθετικά δηλαδή, θα παρουσιάζει μόνο έναν ελάχιστο πριν να προσεγγίσει το μηδέν.

Η $VAF(t)$ παρουσιάζει και άλλες ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Είναι δυνατόν να μετασχηματιστεί με τη μεθοδολογία με τη μεθοδολογία Fourier και να προβάλλει τις βασικές συχνότητες των μοριακών διαδικασιών/_δονήσεων. Αυτό είναι άρρηκτα συνδεδεμένο με το υπέρυθρο φάσμα του συστήματος, το οποίο δηλώνει τις δονήσεις σε μοριακή κλίμακα. Επίσης, εφόσον προβλέπεται η συνάρτηση VAF , να προσεγγίσει το μηδέν για μεγάλο χρονικό

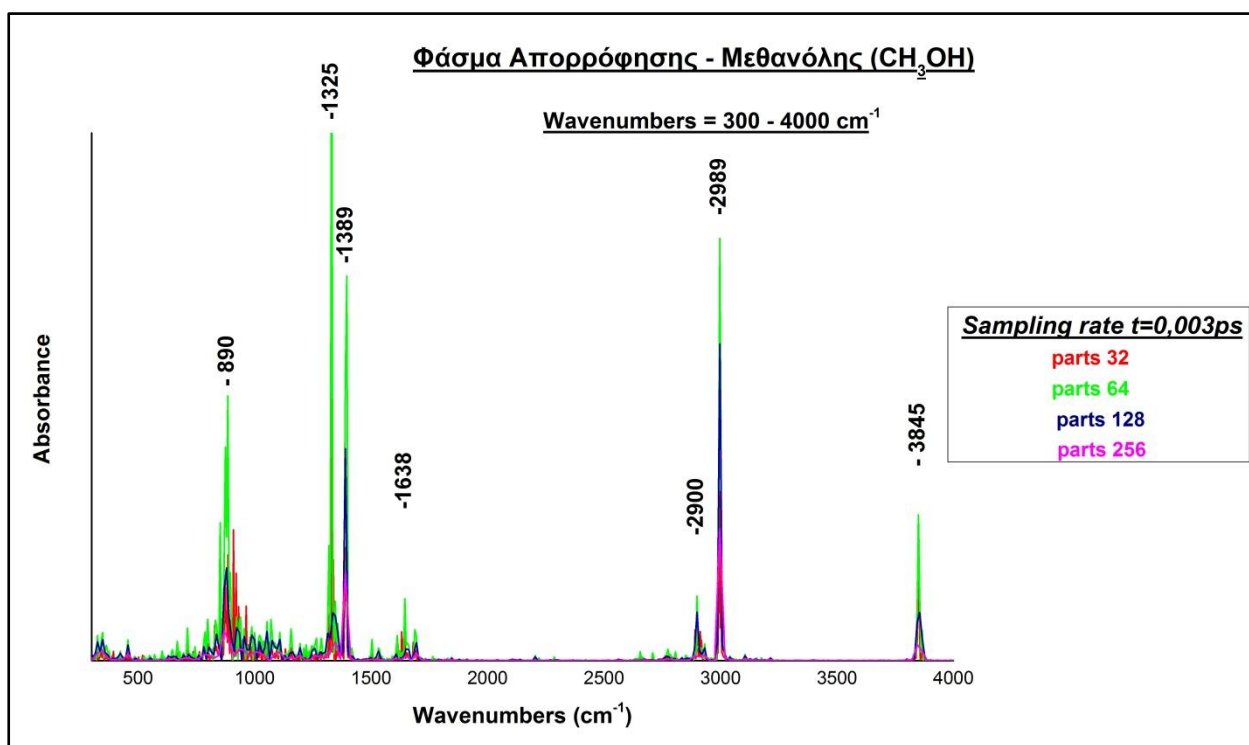
διάστημα η συνάρτηση μπορεί να δώσει το συντελεστή μοριακής διάχυσης D_0 ενός συστήματος ως εξής:

$$D_0 = \frac{1}{3} \int_{t=0}^{t=\infty} (Vi(0) \cdot Vi(t)) dt$$

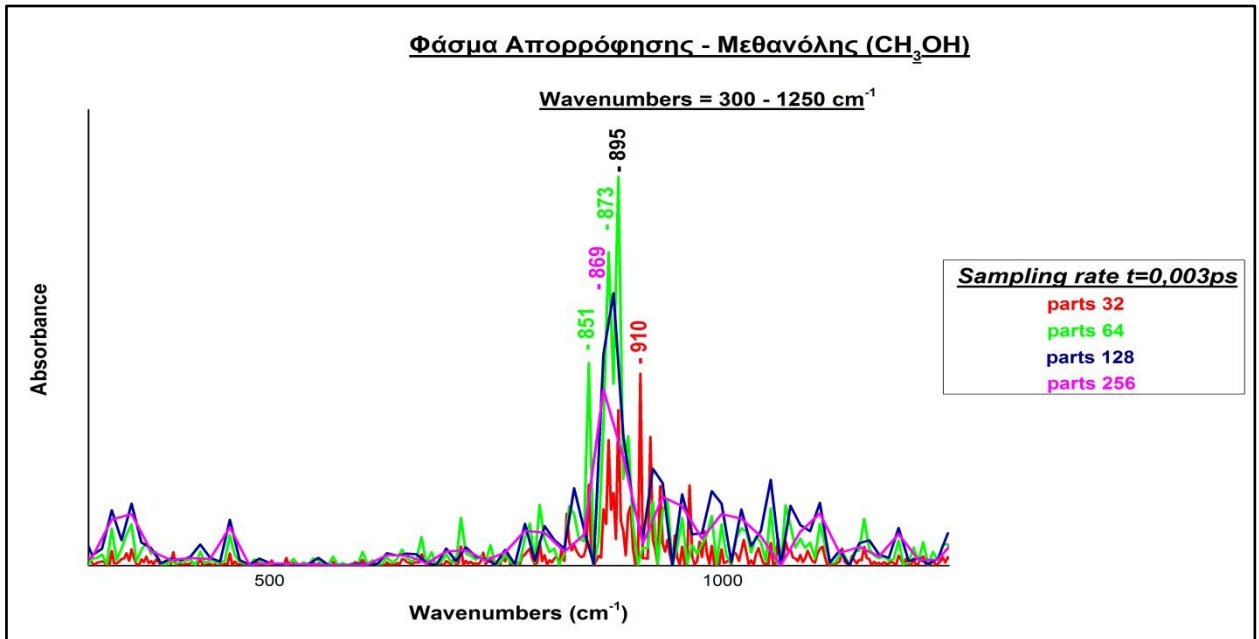
Αυτό είναι μια ειδική περίπτωση μιας γενικότερης σχέσης της VAF και της μέσης τιμής των τετραγώνων των μετατοπίσεων και ανήκει σε μια κατηγορία ιδιοτήτων, οι οποίες αφορούν λειτουργίες συσχέτισης που ονομάζονται συντελεστής μεταφοράς σε υπό μελέτη σύστημα. [5]

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

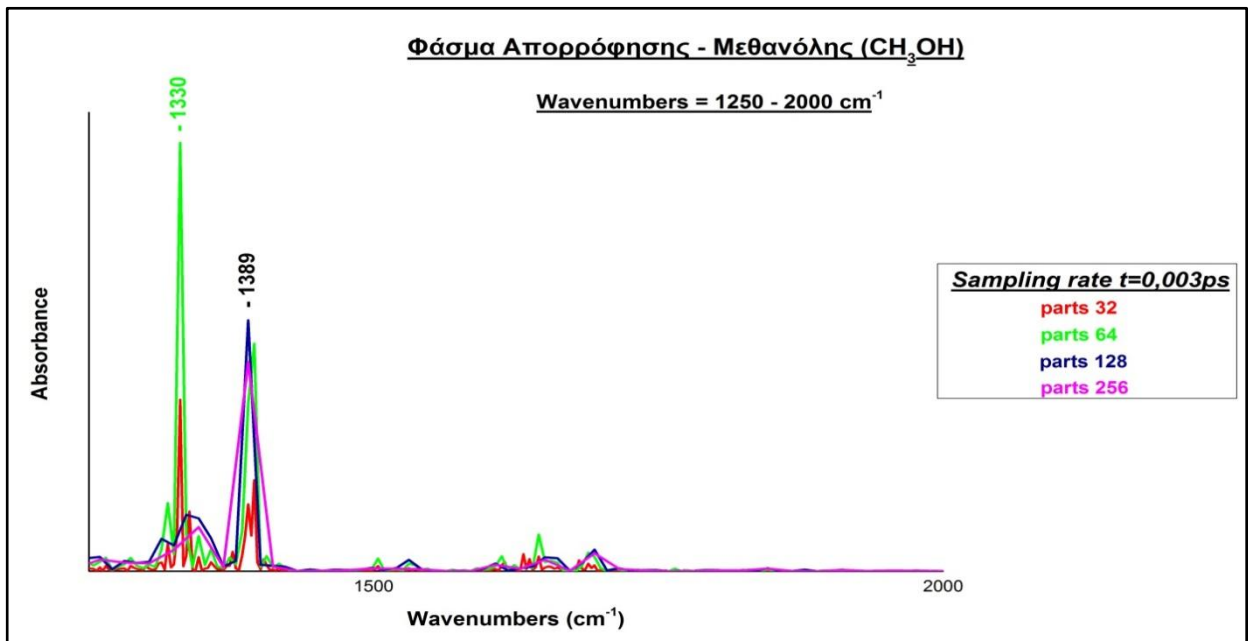
Η θεωρητική μελέτη συνίσταται στο σχεδιασμό ενός μοντέλου-δομής με τη βοήθεια ενός γραφικού περιβάλλοντος σε Υπολογιστή και στη συνέχεια τη χρήση Ηλεκτρονικού Υπολογιστή και εξειδικευμένου λογισμικού στη βελτιστοποίηση της δομής αυτής βάσει Μοριακής Μηχανικής και Δυναμικής μέσω των οποίων προσδιορίζεται το δονητικό φάσμα των θεωρητικών μοντέλων. Η Μοριακή Δυναμική δίνει χρονο-σειρές αποστάσεων δεσμών και ταχυτήτων ατόμων σε μια μοριακή δομή. Από αυτές τις χρονο-σειρές μπορεί να υπολογιστεί το δονητικό φάσμα του μορίου χρησιμοποιώντας τη διαδικασία Fourier Transform των αποστάσεων και τις συναρτήσεις Αυτοσυσχέτισης (Autocorrelation Function) ταχυτήτων. Ακολουθώντας αυτή τη μεθοδολογία προέκυψαν τα φάσματα απορρόφησης του Μονοξειδίου του άνθρακα (CO), της Μεθανόλης (CH_3OH), της γλυοξάλης (CHOCHO), του ferryl-οξο ενδιαμέσου της κυτοχρωμικής *c* οξειδάσης από την αναγωγή του ατμοσφαιρικού $^{16}\text{O}_2$ και του $^{18}\text{O}_2$ σε νερό. [5]



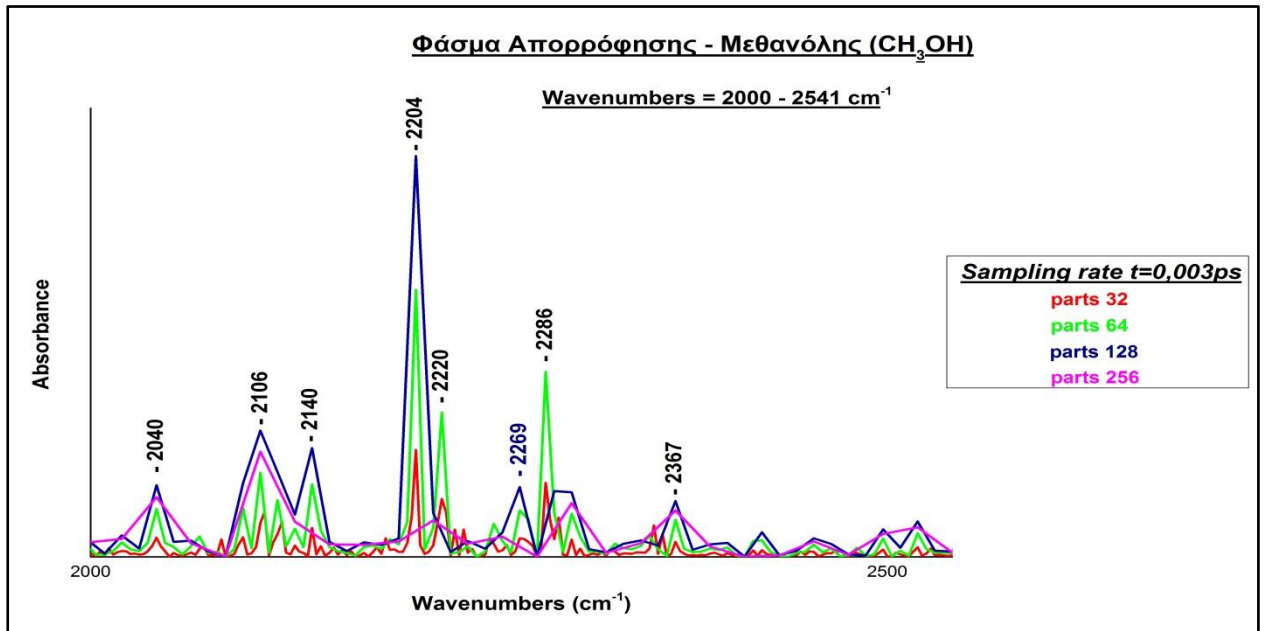
Εικόνα 8: Φάσμα απορρόφησης της Μεθανόλης (CH_3OH) από 300-4000 cm^{-1} με ρυθμό δειγματοληψίας 0,003ps.



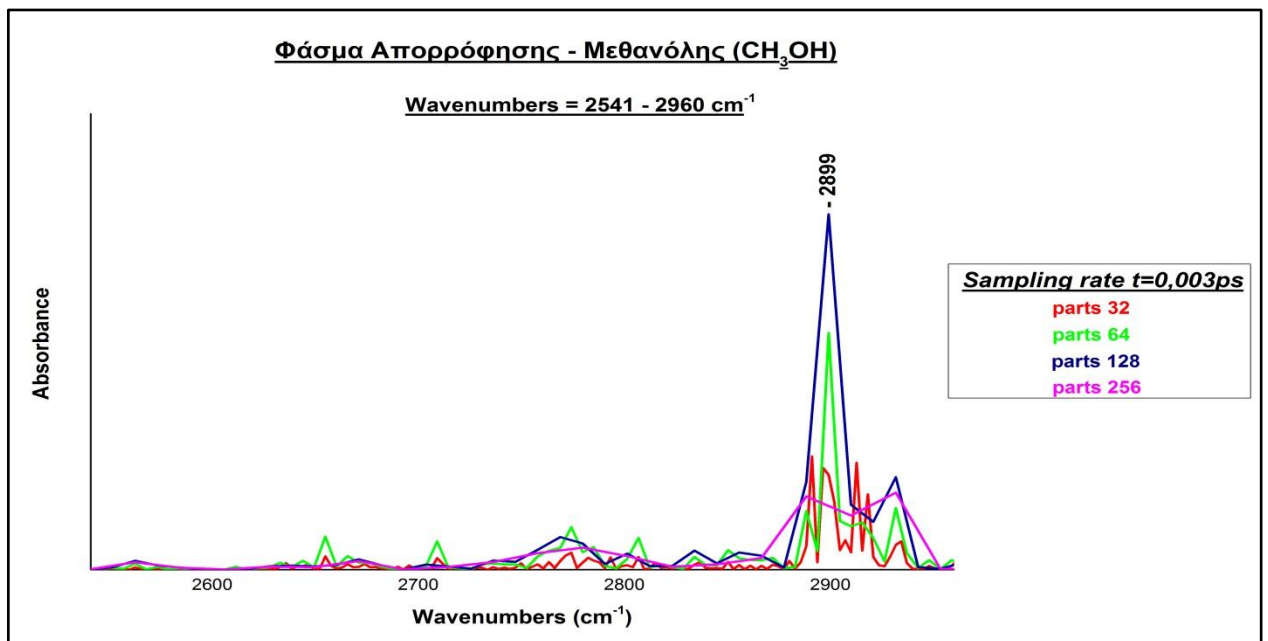
Εικόνα 9: Φάσμα απορρόφησης της Μεθανόλης (CH₃OH) από 300-1250 cm⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,003ps.



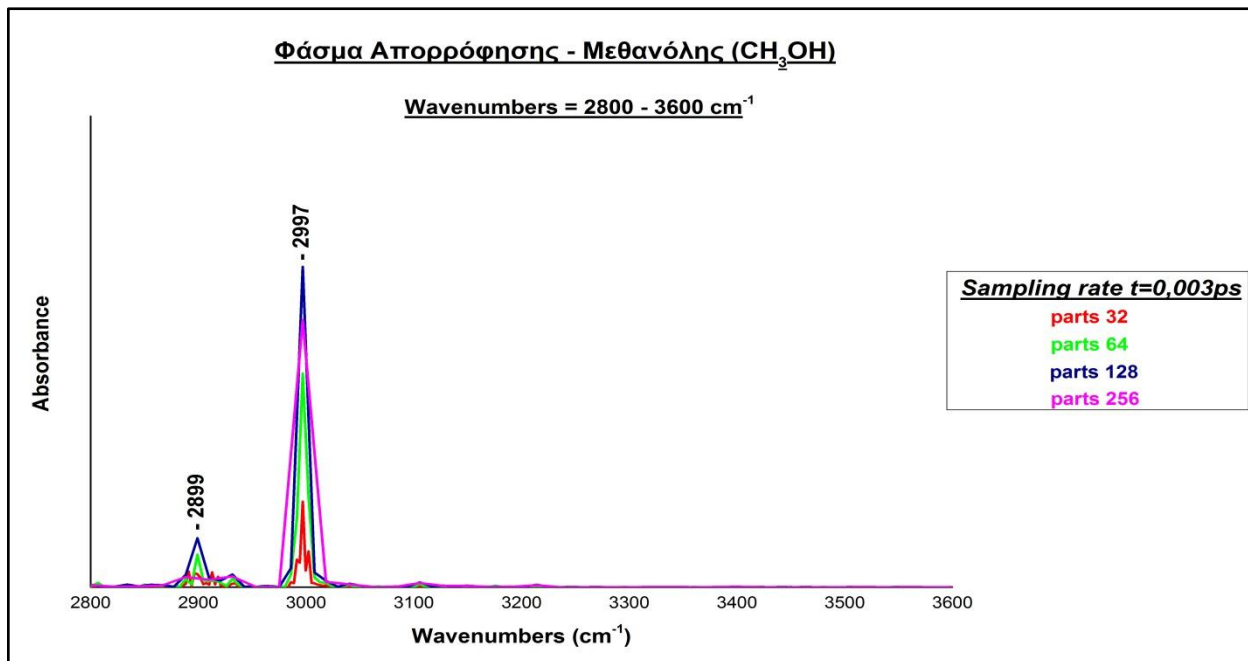
Εικόνα 10: Φάσμα απορρόφησης της Μεθανόλης (CH₃OH) από 1250-2000 cm⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,003ps



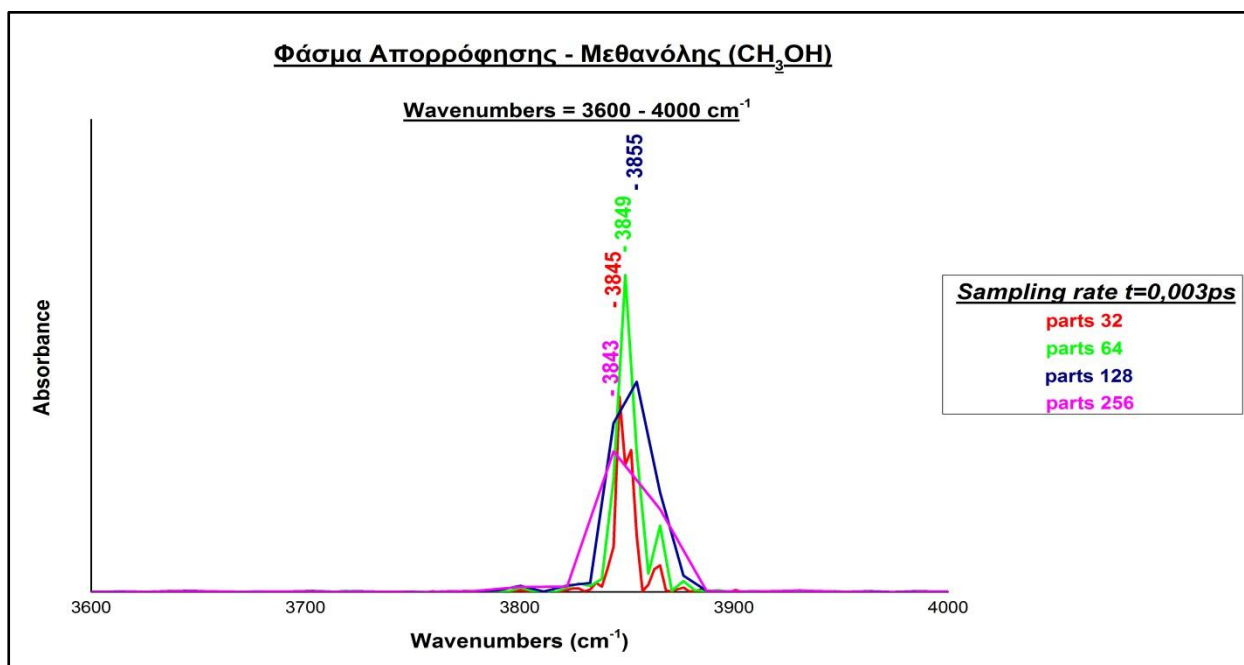
Εικόνα 11: Φάσμα απορρόφησης της Μεθανόλης (CH₃OH) από 2000-2541 cm⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,003ps.



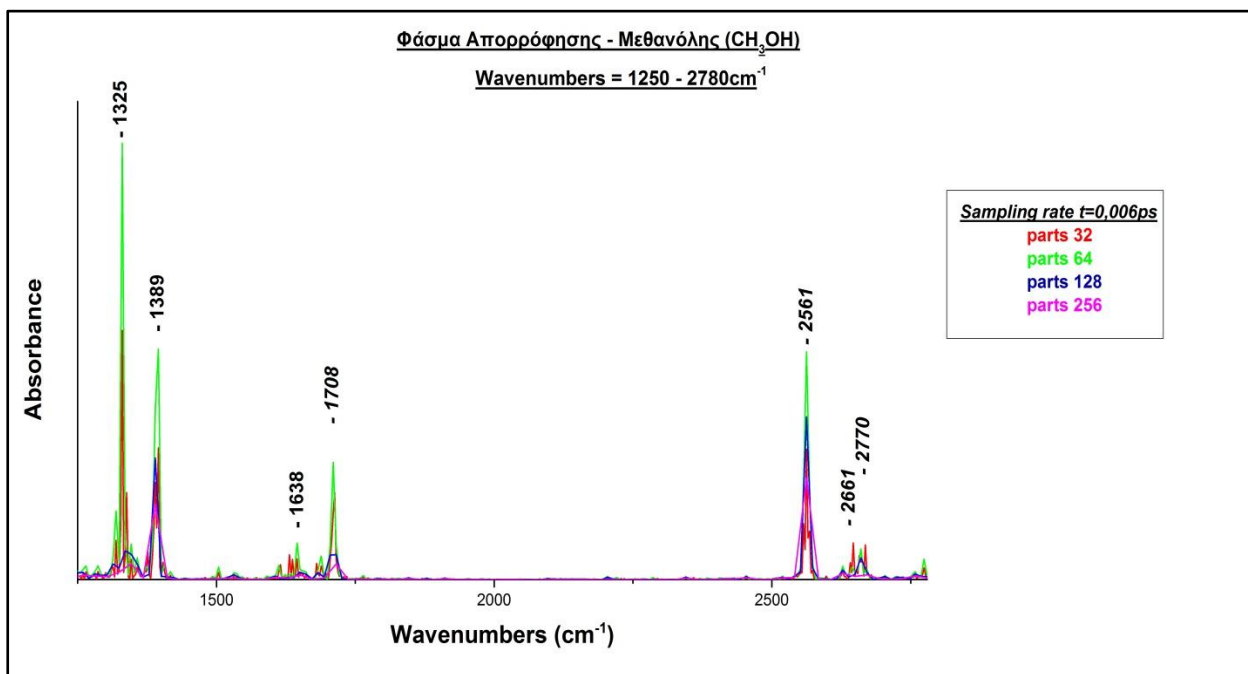
Εικόνα 12: Φάσμα απορρόφησης της Μεθανόλης (CH₃OH) από 2541-2960 cm⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,003ps.



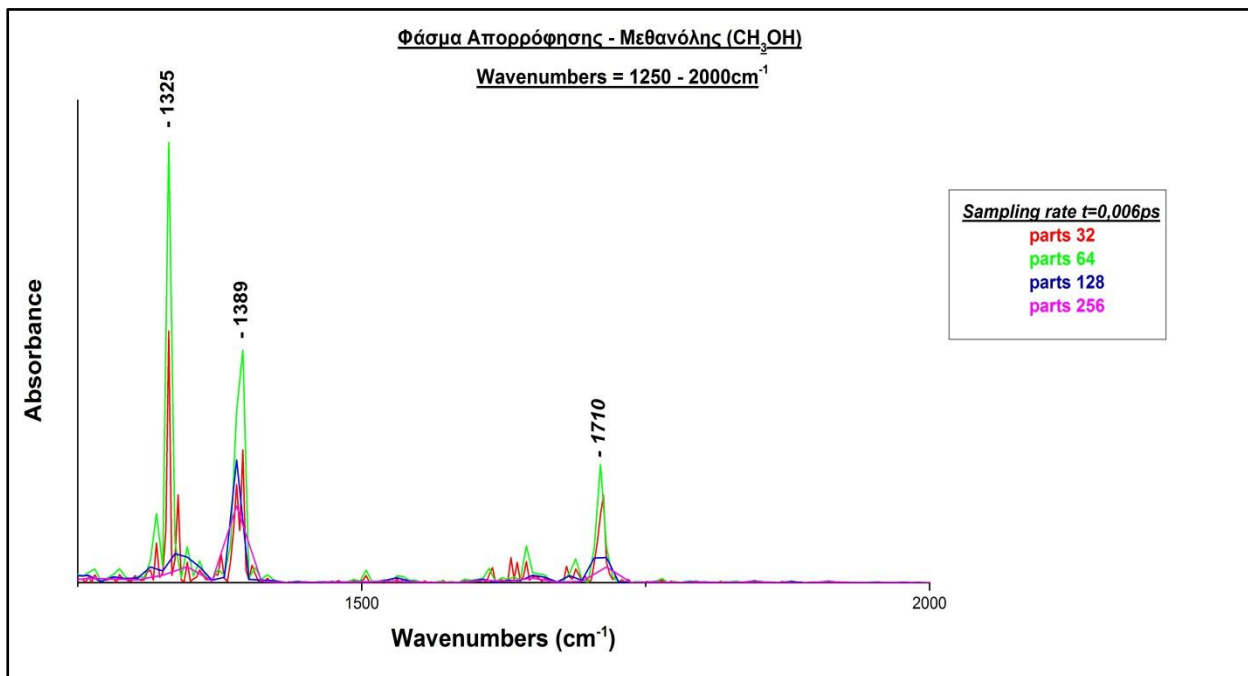
Εικόνα 13: Φάσμα απορρόφησης της Μεθανόλης (CH₃OH) από 2800-3600 cm⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,003ps.



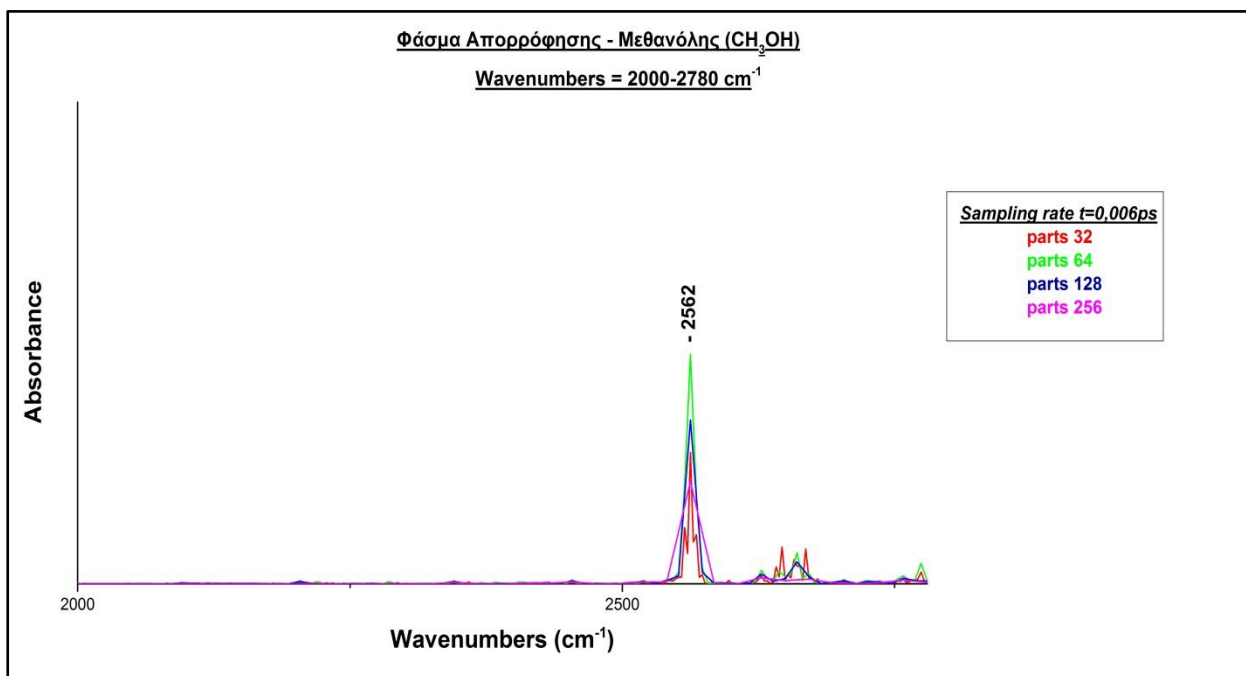
Εικόνα 14: Φάσμα απορρόφησης της Μεθανόλης (CH₃OH) από 3600-4000 cm⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,003ps



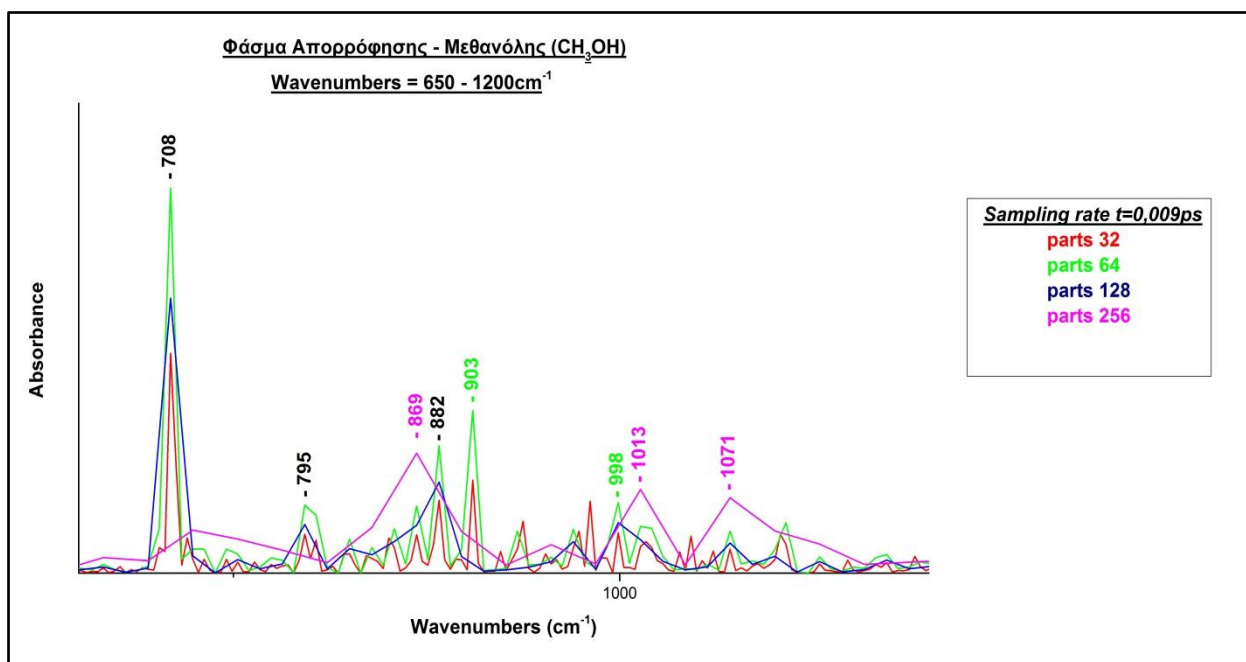
Εικόνα 15: Φάσμα απορρόφησης της Μεθανόλης (CH₃OH) από 1200-2780 cm⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,006ps



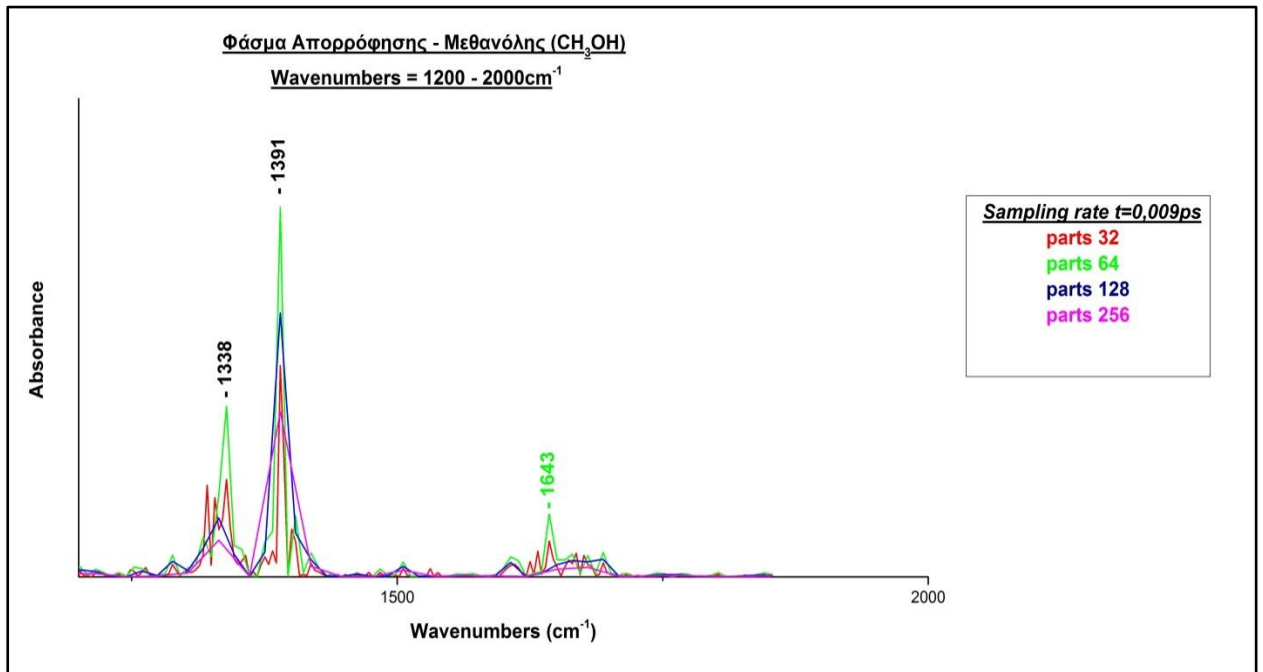
Εικόνα 16: Φάσμα απορρόφησης της Μεθανόλης (CH₃OH) από 1200-2000 cm⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,006ps.



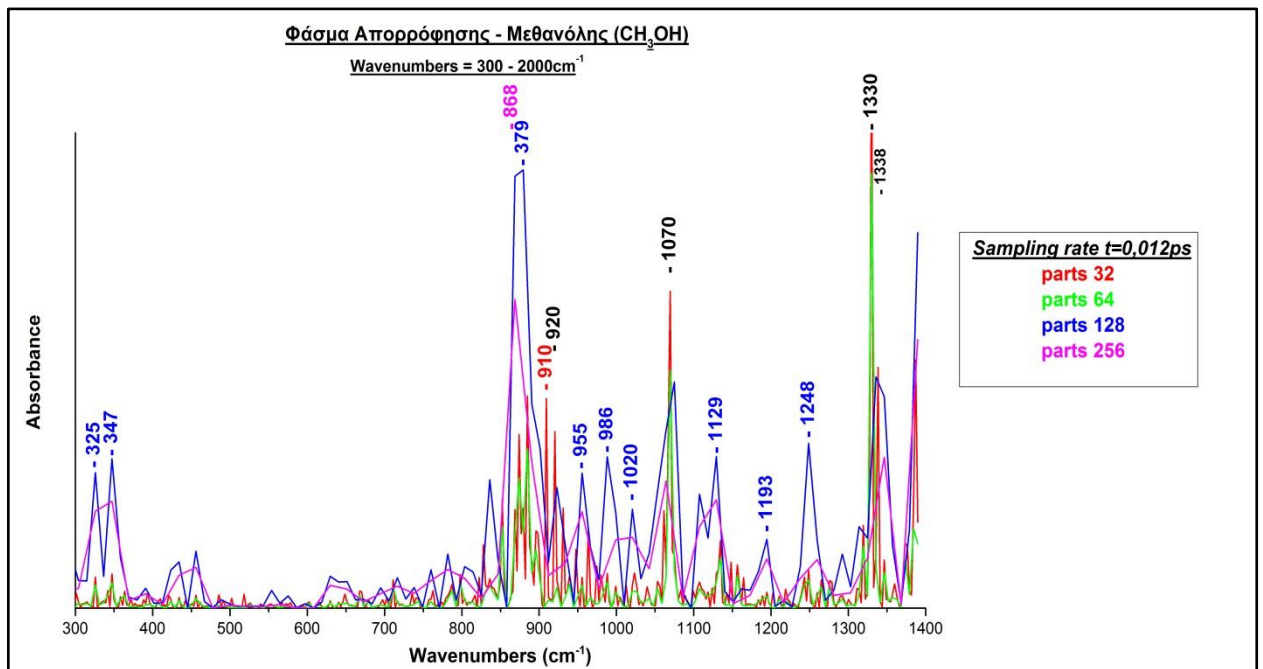
Εικόνα 17: Φάσμα απορρόφησης της Μεθανόλης (CH₃OH) από 2000-2770 cm⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,006ps.



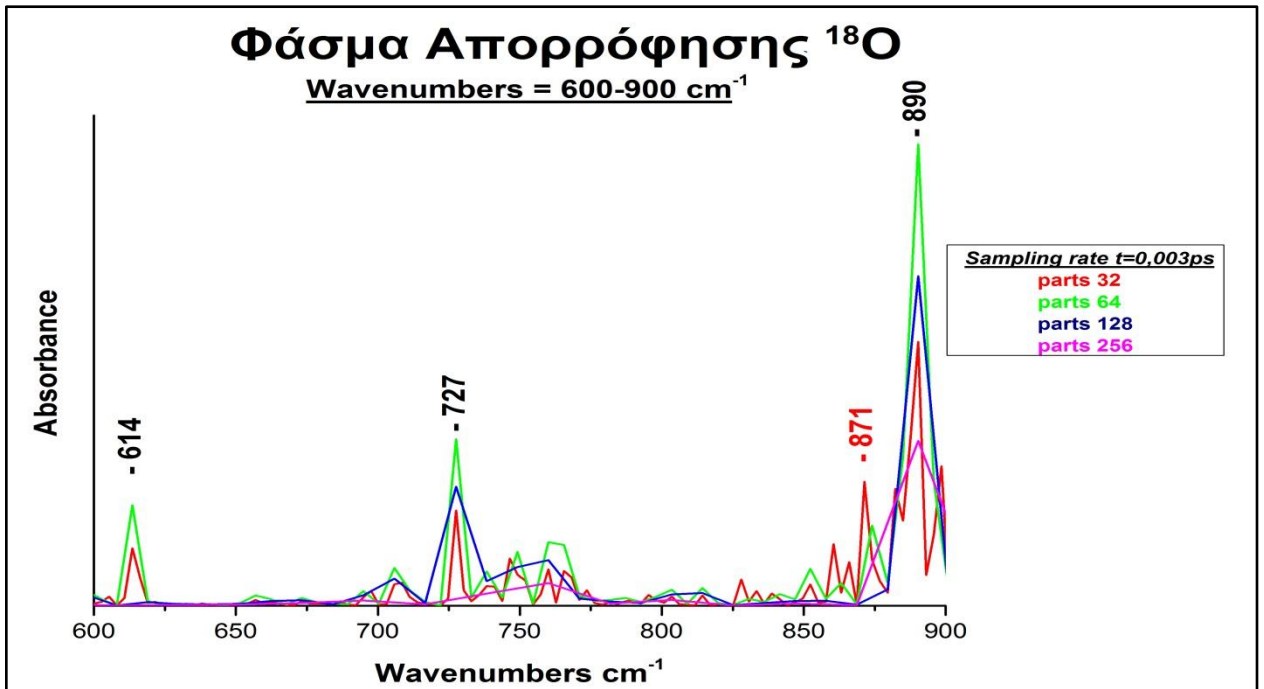
Εικόνα 18: Φάσμα απορρόφησης της Μεθανόλης (CH₃OH) από 650-1200 cm⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,009ps.



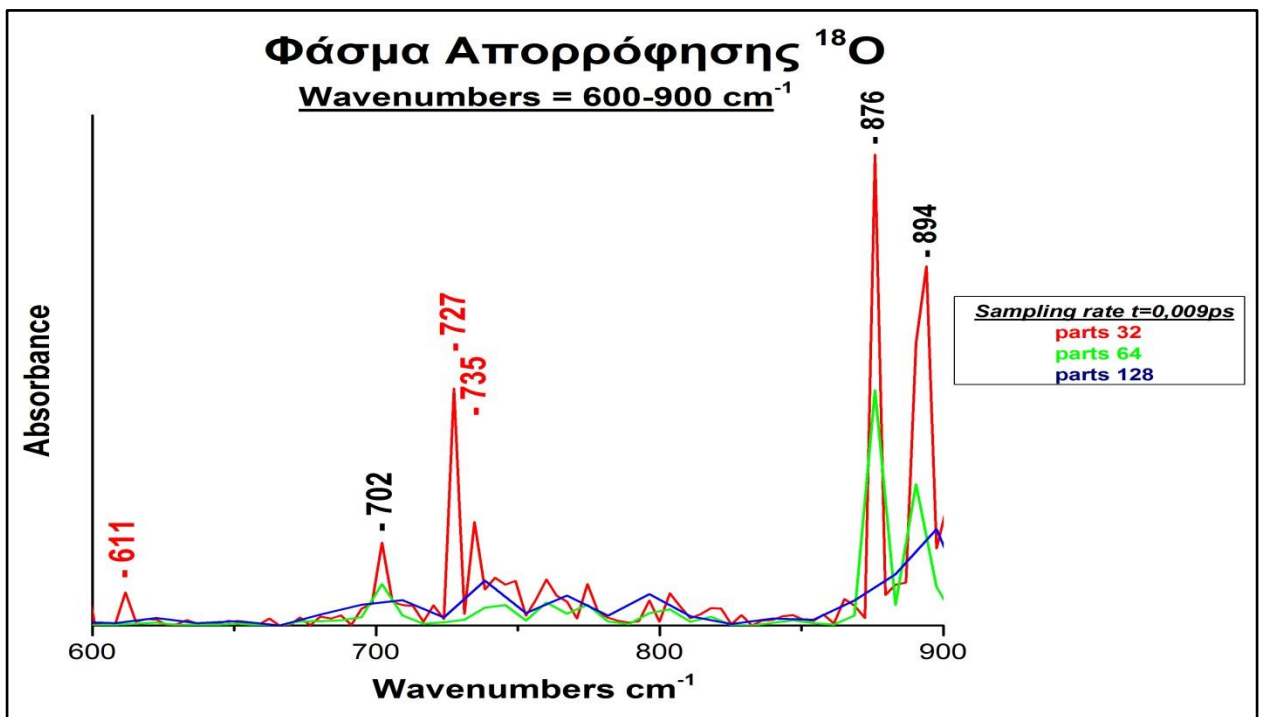
Εικόνα 19: Φάσμα απορρόφησης της Μεθανόλης (CH₃OH) από 1200-2000 cm⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,009ps



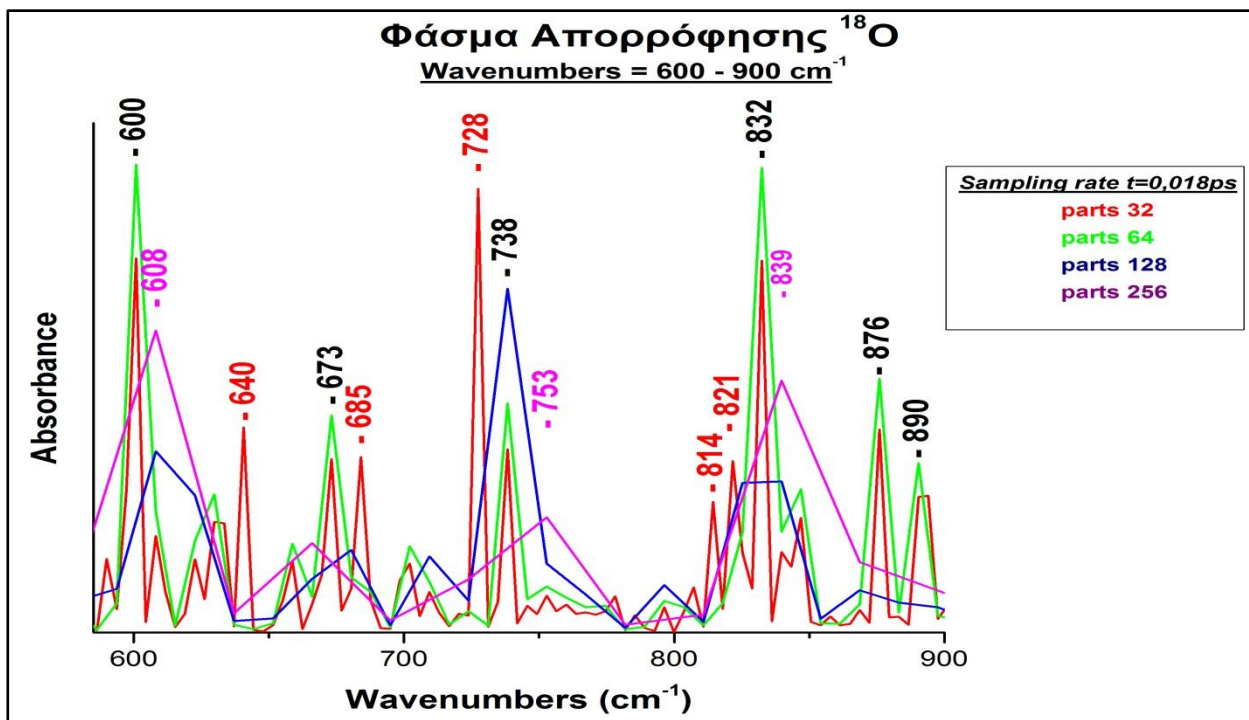
Εικόνα 20: Φάσμα απορρόφησης της Μεθανόλης (CH₃OH) από 300-2000 cm⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,012ps.



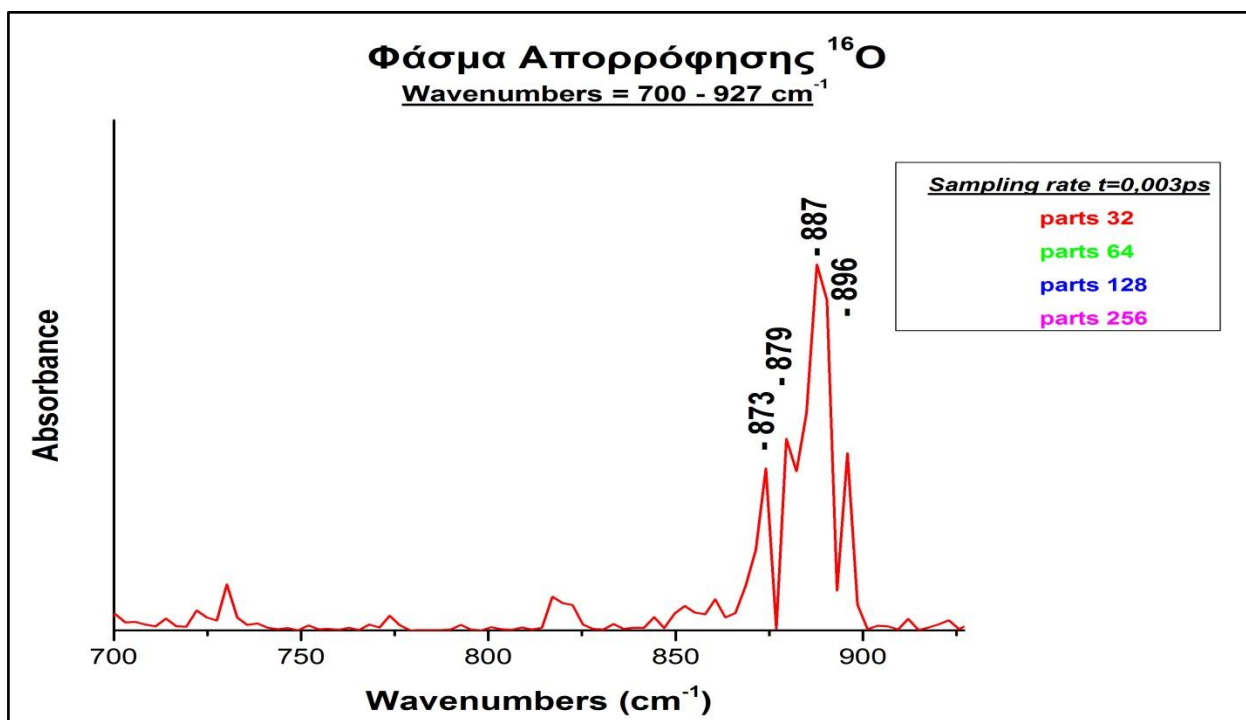
Εικόνα 21: Φάσμα απορρόφησης του ferryl-oxo ¹⁸O₂ από 600-900 cm⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,003ps



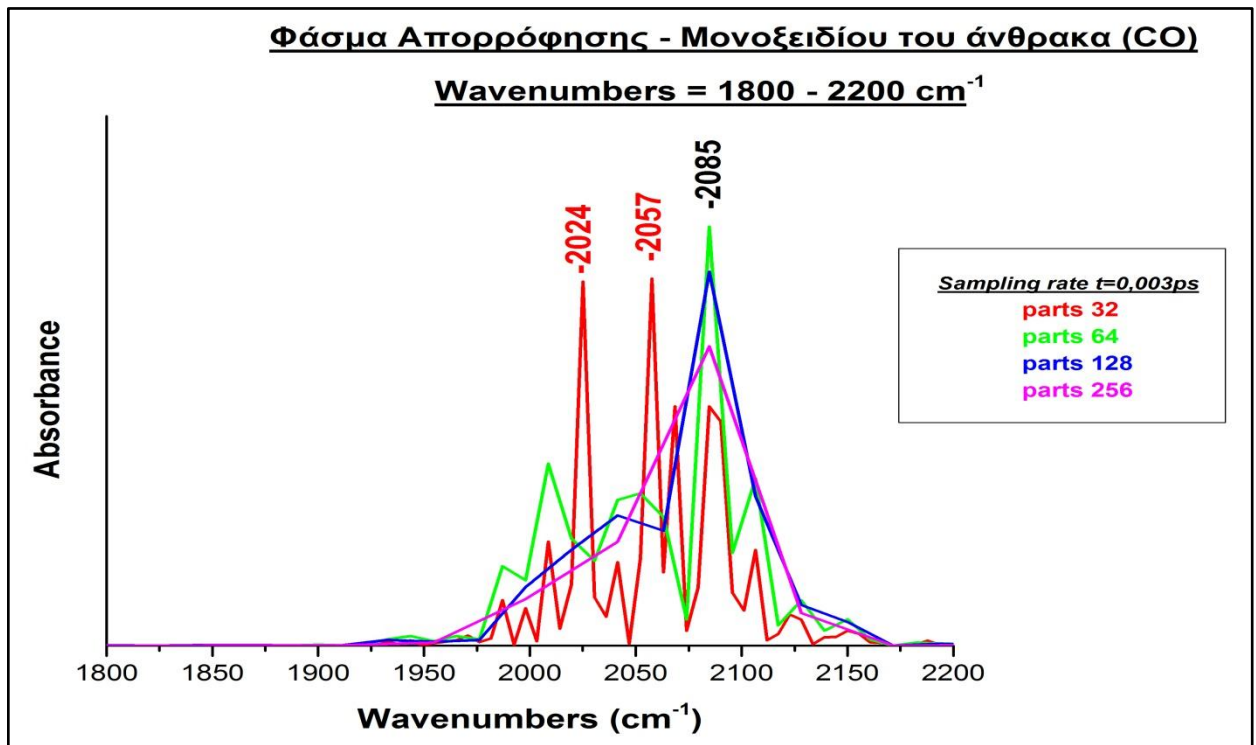
Εικόνα 22: Φάσμα απορρόφησης του ferryl-oxo ¹⁸O₂ από 600-900 cm⁻¹ με ρυθμό δειγματοληψίας 0,009ps.



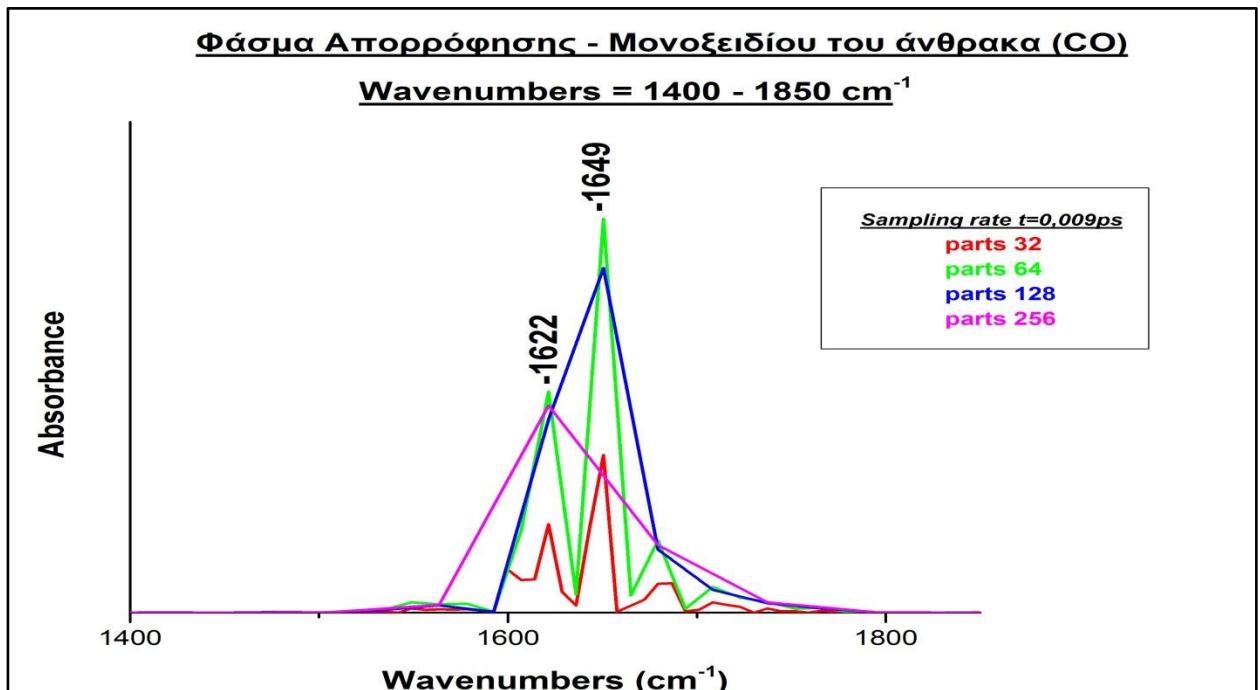
Εικόνα 23: Φάσμα απορρόφησης του ferryl-oxo $^{18}\text{O}_2$ από 600-900 cm^{-1} με ρυθμό δειγματοληψίας 0,018ps.



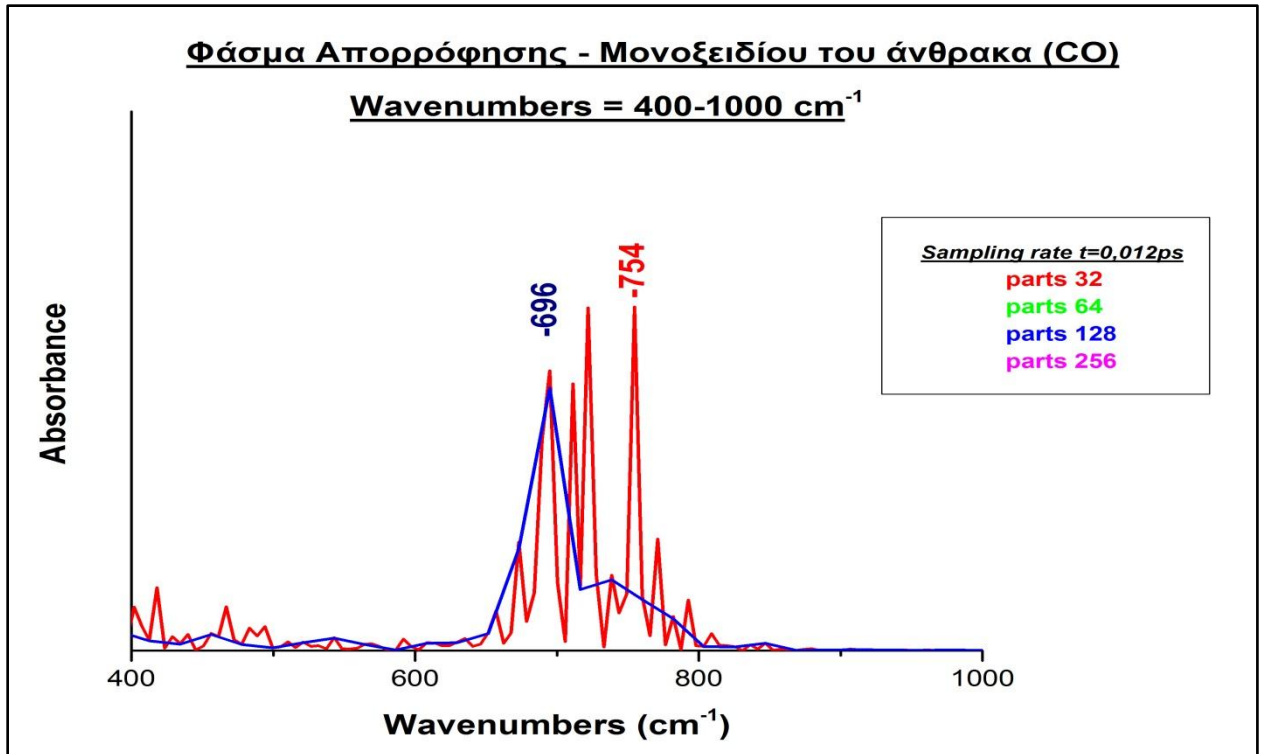
Εικόνα 24: Φάσμα απορρόφησης του ferryl-oxo $^{16}\text{O}_2$ από 700-927 cm^{-1} με ρυθμό δειγματοληψίας 0,003ps.



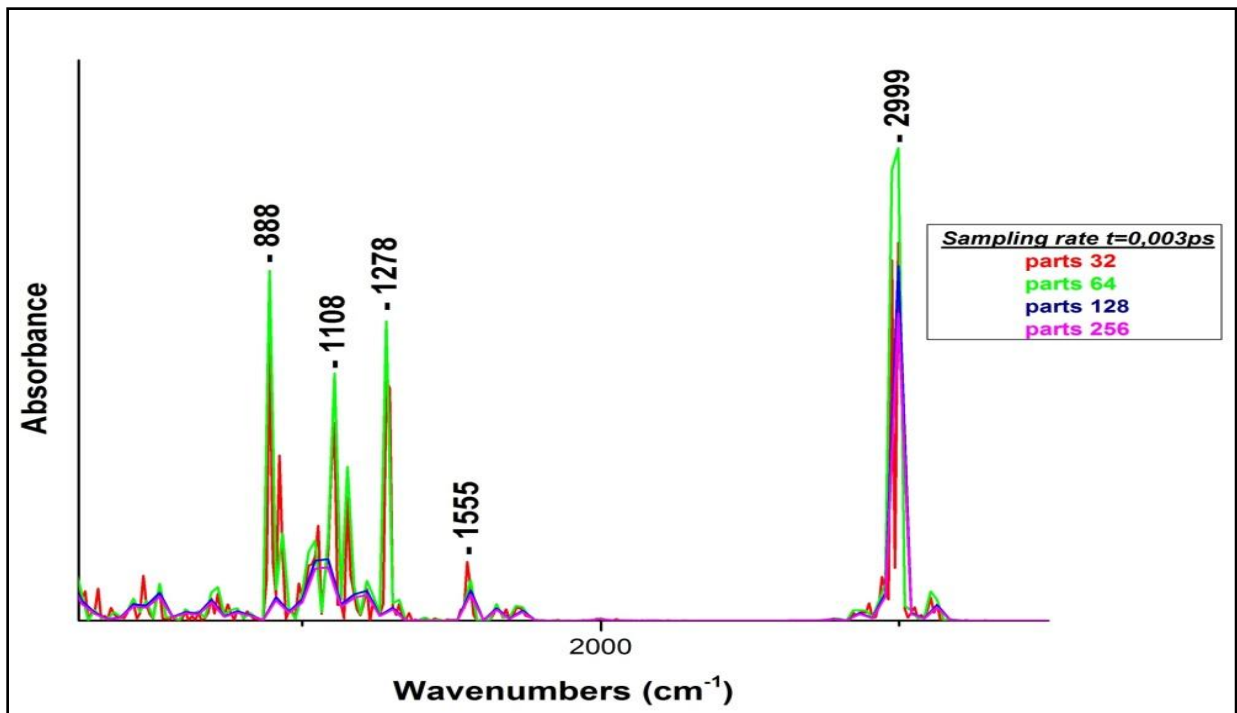
Εικόνα 25: Φάσμα απορρόφησης του Μονοξειδίου του άνθρακα (CO) από 1800-2200 cm^{-1} με ρυθμό δειγματοληψίας 0,003ps.



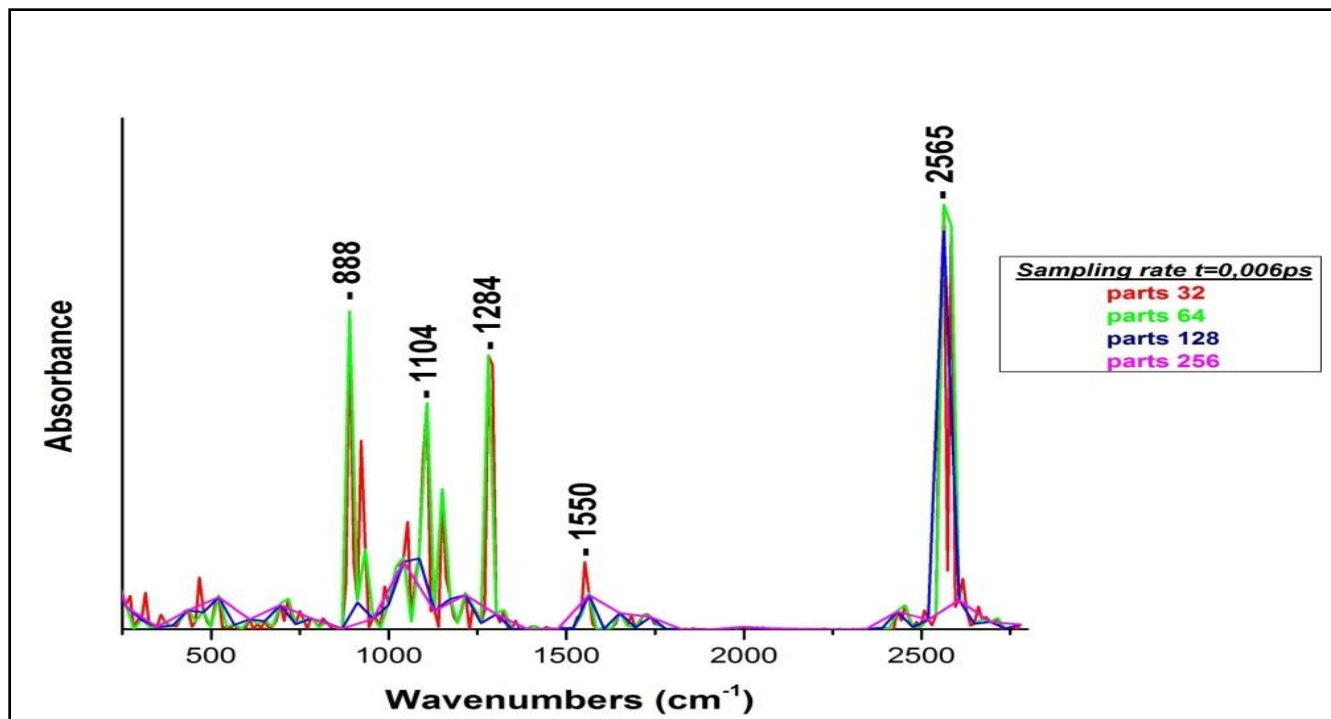
Εικόνα 26: Φάσμα απορρόφησης του Μονοξειδίου του άνθρακα (CO) από 1400-1850 cm^{-1} με ρυθμό δειγματοληψίας 0,009ps.



Εικόνα 27: Φάσμα απορρόφησης του Μονοξειδίου του άνθρακα (CO) από 1800-2200 cm^{-1} με ρυθμό δειγματοληψίας 0,003ps.



Εικόνα 28: Φάσμα απορρόφησης της Γλυοξάλης (CHOCHO) από 250-3500 cm^{-1} με ρυθμό δειγματοληψίας 0,003ps.



Εικόνα 29: Φάσμα απορρόφησης της Γλυοξάλης (CHOCHO) από 250-2800 cm-1 με ρυθμό δειγματοληψίας 0,006ps.

ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Απώτερος σκοπός της πτυχιακής διατριβής αποτέλεσε ο προσδιορισμός των φασμάτων απορρόφησης των ατμοσφαιρικών αερίων: Μεθανόλης (CH_3OH), Μονοξειδίου του άνθρακα (CO), της γλυοξάλης (CHOCHO) και του ferryl-oxo ενδιάμεσου της κυτοχρωμικής c οξειδάσης από την αναγωγή του ατμοσφαιρικού $^{16}\text{O}_2$ και του $^{18}\text{O}_2$ σε νερό. [5]

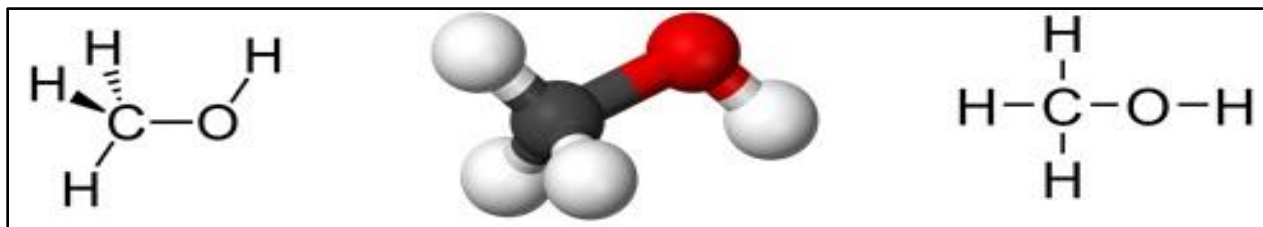
Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε κυρίως με την αλλαγή του ρυθμού δειγματοληψίας ούτως ώστε να προσδιοριστεί ο ρυθμός που εμφανίζει ακριβέστερα αποτελέσματα και βοηθά στον να αγνοηθούν αχρείαστα και ασύμφορα – βάση χωρητικότητας - δεδομένα. Προσδιορίζοντας τον κατάλληλο ρυθμό δειγματοληψίας έτσι ώστε η τιμή της απορρόφησης να είναι όσο το δυνατό πιο κοντά στις πραγματικές τιμές απορρόφησης των ουσιών, προσδιορίζεται έμμεσα και η ακρίβεια του μοντέλου. Ανάλογα με τον αριθμό και το είδος των ατόμων που υπάρχουν στο μόριο καθώς η πολυπλοκότητα του συστήματος αυξάνεται και μαζί αυξάνεται και η πιθανότητα μικρότερης ακρίβειας.

Ένα μοντέλο, που λαμβάνει υπόψη όλες τις παραμέτρους που μπορούν να επηρεάσουν την απορροφητικότητα των μορίων με λεπτομέρεια, η πιθανότητα να δίνει λανθασμένα αποτελέσματα μειώνεται. Προσαρμόζοντας ένα «φυσικό» σύστημα σε ψηφιακό περιβάλλον σίγουρα δεν είναι δυνατόν να συμπεριληφθούν όλες οι αλληλεπιδράσεις με ακρίβεια καθώς περιοριζόμαστε από την υπολογιστική ισχύ και τον αποθηκευτικό χώρο για τα αποτελέσματα. Ο λόγος είναι απλός, όσες πιο πολλές παράμετροι, ενταχθούν σε ένα ηλεκτρονικό σύστημα τόσο μεγαλώνει η πολυπλοκότητα του συστήματος, δημιουργούνται τεραστίου μεγέθους δεδομένα που απαραίτητα πρέπει να αναλυθούν και ταυτόχρονα χρησιμοποιείται επιπλέον μνήμη του Υπολογιστή. Για το πρόβλημα αυτό, θα χρειαστεί να προσδιορίσουμε το βέλτιστο σύνολο παραμέτρων για κάθε μοντέλο, από τις παραμέτρους που περιγράφουν ενδογενείς αλληλεπιδράσεις μέχρι τη δειγματοληψία των αποτελεσμάτων σε ένα χρονο-εξαρτώμενο σύστημα.

Έχοντας τα αρνητικά και θετικά στοιχεία των μοντέλων ως υπόβαθρο, γίνεται προσπάθεια να εξαλειφθούν όσο το δυνατό τα μειονεκτήματα και να αναδειχτούν τα πλεονεκτήματα του. Στην παρούσα πτυχιακή μελέτη, χρησιμοποιείται το λογισμικό MATLAB. Αξιοποιώντας δεδομένα για δυναμικά συστήματα (εξέλιξη θέσεων ατόμων στο

χώρο και στο χρόνο) όπως είναι οι ταχύτητες και οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων του σε διάφορες προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής προσδιορίζεται ο κατάλληλος ρυθμός δειγματοληψίας σε αναλογία πάντοτε με τον αριθμό των ατόμων που υπάρχουν σε ένα μόριο ειδικά σε περιπτώσεις πολύπλοκων δομών όπου απαιτείται τεράστιος αποθηκευτικός χώρος για επεξεργασία. Εστιάζοντας σε συγκεκριμένες ουσίες και με τη χρήση ειδικών μαθηματικών εργαλείων όπως οι Σειρές, τα Ολοκληρώματα και οι Μετασχηματισμοί Fourier, με έμφαση στον Ταχύ Μετασχηματισμό Fourier προσδιορίστηκε ο καταλληλότερος ρυθμός δειγματοληψίας με τις αντίστοιχες εντάσεις για το φάσμα απορρόφησης των ουσιών. Επιπλέον, θα διαπιστώσουμε αν από τις ειδικές παρατηρήσεις και τα μεμονωμένα αποτελέσματα μπορούν να προκύψουν γενικευμένες τάσεις όσον αφορά στους ρυθμούς δειγματοληψίας.

Η μεθανόλη με χημικό τύπο CH_3OH , αποτελείται από έξι άτομα, έχει μοριακή μάζα 32,04 amu και είναι αλκοόλη. Σε κανονικές συνθήκες ($p=1\text{atm}$, $T=25^\circ\text{C}$) είναι πολύ ελαφριά ένωση, άχρωμη, εύφλεκτη και πολύ τοξική σε υγρή μορφή. Παράγεται μέσω αναερόβιου μεταβολισμού από αρκετά βακτήρια και αντιδρώντας με το οξυγόνο στην ατμόσφαιρα παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας προσδίδει διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Είναι ιδιαίτερα τοξική για τον άνθρωπο καθώς μπορεί να προκαλέσει τύφλωση ακόμη και θάνατο.

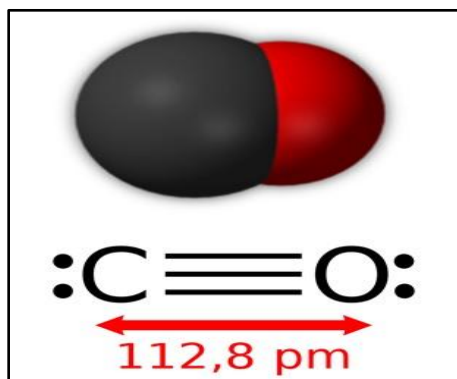


Εικόνα 28: Η δομή της Μεθανόλης.

Κατά την ανάλυση του φάσματος της Μεθανόλης προέκυψε ένα εύρος από τιμές συχνοτήτων με κυριότερες από $708\text{-}1071\text{cm}^{-1}$, $1325\text{-}3855\text{cm}^{-1}$. Το φάσμα αρχίζει να αλλοιώνεται για ρυθμό δειγματοληψίας μεγαλύτερο από 0,006ps. Επομένως η μεθανόλη απορροφά σε εύρος τιμών ειδικότερα από $1325\text{-}3855\text{cm}^{-1}$ και ο κατάλληλος ρυθμός δειγματοληψίας είναι μικρότερος από 0,006ps, δίνοντας ένα μη θορυβώδες φάσμα, χωρίς να χάνονται τα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά της μεθανόλης.

Το οξυγόνο παρουσιάζει τρία ισότοπα, το $^{16}\text{O}_2$, $^{17}\text{O}_2$ και το $^{18}\text{O}_2$. Μελετώντας την αλληλεπίδρασή του με το μόριο της αίμης στην κυτοχρωμική c οξειδάση [5] προσδιορίστηκαν οι τιμές των συχνοτήτων καθώς και ο κατάλληλος ρυθμός δειγματοληψίας για τις δονήσεις του συστήματος. Για το $^{16}\text{O}_2$ ο κατάλληλος ρυθμός είναι 0,003ps καθώς σε μεγαλύτερες τιμές αλλοιώνεται κατά πολύ το φάσμα και παρουσιάζει ένα εύρος μέγιστων τιμών απορρόφησης από $700\text{-}927\text{cm}^{-1}$. Κατά την ανάλυση του $^{18}\text{O}_2$ δεν παρουσιάστηκε καμία αλλοίωση στο φάσμα απορρόφησης για τιμές $600\text{-}900\text{cm}^{-1}$ και σε ρυθμός δειγματοληψίας μικρότερους από 0,0018ps. Αυτό σημαίνει πως όχι μόνο οι συχνότητες απορρόφησης, αλλά και η μάζα των ατόμων ενός συστήματος, όπως και ο αριθμός τους παίζει σημαντικό ρόλο στο ρυθμό δειγματοληψίας που θα πρέπει να επιλεγεί. Στις περιοχές αυτές απορροφά το ζεύγος $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ της αίμης.

Για το μονοξείδιο του άνθρακα (Εικόνα 29) παρουσιάζεται καλύτερο φάσμα απορρόφησης από τους υπολογισμούς Μοριακής Δυναμικής με ρυθμό δειγματοληψίας ανά 0,006ps ενώ οι τιμές των συχνοτήτων των δονήσεων βρίσκονται μεταξύ 2024 cm^{-1} - 2150 cm^{-1} καθώς μεταβάλλεται ο ρυθμός δειγματοληψίας.



Εικόνα 29: Η δομή του Μονοξειδίου του άνθρακα.

Η γλυοξάλη με χημικό τύπο CHOCHO αποτελείται από έξι άτομα και έχει μοριακό βάρος 58,04. Παρουσιάζει καλύτερο ρυθμός δειγματοληψίας ανά 0,006ps μέχρι 256 parts καθώς από 0,009ps αρχίζει να αλλοιώνεται το φάσμα και να χάνονται βασικές κορυφές απορρόφησης.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αποκωδικοποιώντας την όλη διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό του δονητικού φάσματος των ουσιών: Μεθανόλης, Γλυοξάλης, Μονοξειδίου του άνθρακα, ενδιαμέσου oxo-ferryl της αναγωγής του ατμοσφαιρικού οξυγόνου από την κυτοχρωμική c οξειδάση, τα φάσματα προσομοιώνουν σωστά την πραγματικότητα. Οι αποκλίσεις από τις πραγματικές τιμές είναι μικρές και αυτές οφείλονται στην εμπειρική μεθοδολογία της Μοριακής Δυναμικής που χρησιμοποιήθηκε. Η Μοριακή Δυναμική και Μηχανική έδωσαν ένα αξιόπιστο αποτέλεσμα. Δεν υπάρχει αμφιβολία ότι υπάρχουν σφάλματα στις τιμές εντούτοις πλησιάζουν κατά πολύ τις πραγματικές τιμές απορρόφησης των μορίων. Η μέθοδος που ακολουθήθηκε συνίσταται όχι μόνο για μικρού μοριακού βάρους ενώσεις αλλά και για υψηλότερου καθώς η ακρίβεια των αποτελεσμάτων με βάση τα υπάρχοντα δεδομένα δεν αλλάζει. Σίγουρα μεταβάλλοντας το σύστημα που μελετάται ο ρυθμός δειγματοληψίας θα πρέπει να αλλάζει καθώς το φάσμα παρουσιάζει διαφορετική ευαισθησία που εξαρτάται από το ίδιο (άτομα, μάζες) όπως και τις συχνότητες απορρόφησης. Καθώς είναι δύσκολη η συσχέτιση συστήματος – ρυθμού δειγματοληψίας προτείνουμε σε κάθε σύστημα που προσομοιώνεται με τη μοριακή δυναμική και προτιθέμεθα να υπολογίσουμε το δονητικό του φάσμα, να πραγματοποιείται αρχικά μια παρόμοια διαδικασία αλλαγής ρυθμού δειγματοληψίας και κατακερματισμού (σε τμήματα) της VAF, με απώτερο σκοπό τον προσδιορισμό του κατάλληλου ρυθμού δειγματοληψίας πριν τους «παραγωγικούς» υπολογισμούς, ώστε να εξοικονομηθεί σημαντική υπολογιστική μνήμη. Η αλλαγή του ρυθμού δειγματοληψίας από 0,003ps σε 0,006ps, μειώνει την απαιτούμενη αποθηκευτική μνήμη π.χ. για τα ενδιάμεσα της κυτοχρωμικής c οξειδάσεις από 562,5 GB στο 281,25 GB ανά υπολογισμό συνολικού χρόνου 400ps, δηλαδή μεταβάλλεται στο μισό αν αλλάξει ο ρυθμός της δειγματοληψίας. Είναι μια διαδικασία που μπορεί να εξοικονομήσει χρόνο και αποθηκευτικό χώρο καθώς δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη πολυπλοκότητα. Εξοικονομείται χρόνος, καθώς κατά τη διάρκεια ενός υπολογισμού Μοριακής Δυναμικής το λογισμικό «καταναλώνεται» στην εγγραφή δεδομένων στο σκληρό δίσκο του υπολογιστή, με αποτέλεσμα να καθυστερεί ο υπολογισμός ή η προσομοίωση.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Σχοινιάς, Ι. Χρ. (1990). *Ειδικά Κεφάλαια Ανώτερων Μαθηματικών*. Θεσσαλονίκη: Ζήτη.
2. Spiegel, M.R. (1974). *Ανάλυση Fourier* (Μετάφρ. Σωτήριος Κ. Περσίδης). Αθήνα: ΕΣΠΙ.
3. Logan, J.D. (2010). *Εφαρμοσμένα μαθηματικά* (Μετάφρ. Β. Δουγαλής, Δ. Μητσούδης, Ι. Στρατής). Κρήτη: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
4. Φούντα, Γρ.(χ.χ.). *Σειρές-Σειρές Fourier & Μετασχηματισμός Fourier*. Αθήνα: Γρηγ. Φούντα.
5. Yoshikawa, S., Muramoto, K., & Shinzawa-Iton. K. (2011). Proton-Pumping Mechanism of Cytochrome *c* Oxidase. *Biophysic*, 40, (205-223).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

1. Ανάπτυξη κώδικα MATLAB

Calculation of the Power Spectrum out of
% the Velocity Autocorrelation Function (VAF)

```
clear all
clc

% DEFINE PARAMETERS FOR THE SPECTRA AND VISUALIZATION
%-----
-----
%-----
-----

db=1; % Dump data before frame (usually first frame)
da=73335; % Dump data after frame (end of frames)
fstep=1; % framestep: Read frame 1 then frame 1+fstep,
1+2*fstep etc...
tstep=fstep*0.003; % The trajectory sampling step in
picoseconds (ps)
Num=2; % The number of atoms (spheres in MD)
parts=128; % Split the dataset into parts (power of two!)
pad=1; % Padding parameter
filename='velCOK1230_220ns'; % The file containing the
velocities

                                % in Num x (vx vy vz) triplets
fileextension='dat'; % What is the file extension?
```

```

% Visualization Parameters (FOR DISPLAY ONLY - DOES NOT AFFECT
SPECTRUM)
wavenrange=[1500 2500]; % The range of wavenumbers
intensityrange1=[0 1.9*10^(-3)]; % The Intensity range for
meanVAF -> FFT
intensityrange2=[0 0.17]; % The Intensity range for VAFs ->
FFTs -> meanFFT
zoomint=1.2*10^(-6); % Zooming of the z-padded intensity

% Which spectrum do you want to export?
% Type 1 for VAFs -> mean VAF -> FFT
% Type 2 for VAFs -> FFTs -> mean FFT
% Type 3 for VAFs -> mean VAF -> smoothed FFT
% Type 4 for VAFs -> FFTs -> smoothed mean FFT
exportspectrum=4; % Default is 4
%-----
-----
%-----
-----

% Load the velocities and calculate additional parameters for
the FFT
%-----
-----
vel=load([filename, '.', fileextension], '-ascii'); % name of the
file
vell1={vel(db:fstep:da, :)}; % Take into account only part of the
whole data
L=length(vell1{1}); % Number of lines, unparted discreet data
NFFT=2^nextpow2(L); % Number of data in the next power of 2

```



```

vell{1}=vell{1}(1:2^(nextpow2(L)-1),:); % Number of data in the
power of 2
L=length(vell{1}); % Number of lines, unparted discreet data
L1=L/parts; % New length of each part
NFFT2=2^nextpow2(L1); % New NFFT for each part

% Frequencies to Wavenumbers
%-----
Freq=1/tstep; % The frequency of sampling
fvel = (Freq/NFFT2)*(0:NFFT2/2); % The Frequency in Hz
vv=fvel*2*pi*0.01517871*349.7554; % The wavenumbers involved

%Calculate and normalize the Velocity Autocorrelation Functions
(VAFs)
%-----
-----
vafN{1}=zeros(L,1);

for j=1:L
    for i=1:Num
        vafN{1}(j)=dot(vell{1}(1,3*i-2:3*i),vell{1}(j,3*i-
2:3*i))+vafN{1}(j);
    end
end

vaf{1}=vafN{1}/vafN{1}(1); % Divide the VAF(t) by VAF(t=0)

% The split of the dataset (VAF) into smaller parts
%-----

for p=1:parts

```

```

    for j=1:L1
        vafp{p}(j)=vaf{1}(j+(p-1)*L1);
    end
end

% Calculate and subtract the mean value in parts for the VAFs
%-----
for p=1:parts
    mv(p)=mean(vafp{p});
end
for p=1:parts
    for j=1:L1
        mvaf{p}(j)=vafp{p}(j)-mv(p);
    end
end

% Mean value of VAFs with mean subtraction
%-----
mmvaf=zeros(L1,1);

for j=1:L1
    for p=1:parts
        mmvaf(j)=mmvaf(j)+vafp{p}(j);
    end
end

mmvaf=mmvaf/parts;
mmvaf=mmvaf-mean(mmavf);

% The actual FFT process for the mean VAF, plot of the spectrum
%-----

```

```

Ymmvaf=fft (mmvaf,NFFT2);
PYmmvaf=Ymmvaf.*conj (Ymmvaf)/L1;
h1=subplot (2,2,1);
plot (vv,PYmmvaf (1:NFFT2/2+1), 'b-')
axis ([h1],[wavenrange intensityrange1]);
title ('FFT on mean VAF')

% The actual FFT process for the each VAF, plot of the spectrum
%-----
for p=1:parts
    Yvaf{p}=fft (mvaf{p},NFFT2);
end
for p=1:parts
    PYvaf{p}=Yvaf{p}.*conj (Yvaf{p})/L1;
end

mPYvaf=zeros (1,L1); % Mean value of FFTs

for j=1:L1
    for p=1:parts
        mPYvaf (j)=mPYvaf (j)+PYvaf{p} (j);
    end
end

mPYvaf=mPYvaf/parts;

h2=subplot (2,2,2);
plot (vv,mPYvaf (1:NFFT2/2+1), 'b-')
axis ([h2],[wavenrange intensityrange2]);
title ('mean FFT on VAFs')

```

```

%Smoothing of the final Result by Zero Padding and Gaussian
multiplication
%-----
-----
sigma=L1/2.5; % Gaussian sigma for smoothing
j=[1:L1];
g=(1/(sigma*sqrt(2*pi)))*exp(-(j.^2)/(2*(sigma^2))); % Gaussian
Function

for p=1:parts
    gvaf{p}=mvaf{p}.*g;
end

gmmvaf=mmvaf.*transpose(g);

for p=1:parts % Calculate and subtract the mean value
    mgvaf(p)=mean(gvaf{p});
end
    for p=1:parts
        for j=1:L1
            gvaf{p}(j)=gvaf{p}(j)-mgvaf(p);
        end
    end

for p=1:parts
    zvaf{p}=zeros(pad*L1,1);
end

zmmvaf=zeros(pad*L1,1);

for p=1:parts

```

```

        zvaf{p}(1:L1)=gvaf{p}(1:L1);
end

zmmvaf(1:L1)=gmmvaf(1:L1);

LZ=length(zvaf{p}); % New FFT parameters
ZNFFT=2^nextpow2(LZ);
zfvel = (Freq/ZNFFT)*(0:ZNFFT/2);
vz=zfvel*2*pi*0.01517871*349.7554;

for p=1:parts % The FFT process on VAFs
    Yvaf2{p}=fft(zvaf{p},ZNFFT);
end
for p=1:parts
    PYvaf2{p}=Yvaf2{p}.*conj(Yvaf2{p})/LZ;
end

Yzmmvaf=fft(zmmvaf,ZNFFT);
PYzmmvaf=Yzmmvaf.*conj(Yzmmvaf)/L1;
h3=subplot(2,2,3);
plot(vz,PYzmmvaf(1:ZNFFT/2+1),'b-')
axis([h3],[wavenrange zoomint*intensityrange1]);
title('0-pad Gaussian mVAF FFT')

mPYvaf2=zeros(1,LZ); % Mean value of FFTs

for j=1:LZ
    for p=1:parts
        mPYvaf2(j)=mPYvaf2(j)+PYvaf2{p}(j);
    end
end
end

```

```

mPYvaf2=mPYvaf2/parts;

h4=subplot(2,2,4);
plot(vz,mPYvaf2(1:ZNFFT/2+1),'b-')
axis([h4],[wavenrange zoomint*intensityrange2]);
title('0-pad Gaussian VAF mFFT')

% Write the " VAFs->FFTs->z-padded meanFFT" output spectrum to
a file
%-----
-----
if (exportspectrum==1)
    myFFT=PYmmvaf(1:NFFT2/2+1);
    myFreq=vv;
elseif (exportspectrum==2)
    myFFT=mPYvaf(1:NFFT2/2+1);
    myFreq=vv;
elseif (exportspectrum==3)
    myFFT=PYzmmvaf(1:ZNFFT/2+1);
    myFreq=vz;
else
    myFFT=mPYvaf2(1:ZNFFT/2+1);
    myFreq=vz;
end

PSpectrum=transpose([myFreq;myFFT]);
exportfile=[filename,'_PSpectrum.',fileextension];
save(exportfile, 'PSpectrum','-ascii','-tabs');

```