F.Mavelli

Laboratorio di Chimica Fisica I

a.a. 2011-2012

Università degli Studi di Bari
Dipartimento di Chimica

Interpolazione Curve

Interpolazione dei dati

Quando si conosce la legge fisica che mette in relazione tra loro due variabili x e y, mediante i parametri *a, b*, …:

$$y = f\left(x; a, b, \ldots\right)$$

si pone il problema di determinare i valori dei parametri (a,b,…) effettuando misure della variabile y_i in funzione della x_i.

Questo problema matematico prende il nome di interpolazione dei dati sperimentali con la curva f(x; a,b,…)

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Interpolazione lineare

Il caso più semplice che si può incontrare è quello di una dipendenza lineare

$$y = f\left(x;a,b\right) = a + bx$$

In questo caso di parla di interpolazione lineare dei dati sperimentali

Interpolazione di una curva

Nel caso generale dell'interpolazione di una curva il problema consiste dello stimare i migliori parametri (a, b,…) per permettano di interpolare i dati sperimentali: N coppie di valori (x_i, y_i)

Questo problema viene affrontato nelle ipotesi che:

- solo le y_i sono affette da errore,
- gli errori seguono la legge di distribuzione normale,
- le N determinazioni sono indipendenti.

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Funzione verosimiglianza

Introduciamo la funzione di verosimiglianza L cosi definita:

$$L(x_i, y_i; a, b, ..) = \prod_{i=1}^{N} \frac{\exp\left[-\frac{\left(f(x_i; a, b, ...) - y_i\right)^2}{2\sigma_{y_i}^2}\right]}{\sqrt{2\pi}\sigma_{y_i}}$$

L è funzione della serie delle N misure sperimentali (x_i, y_i) e dei parametri da stimare (a,b,…) ed è stata scritta in accordo all'ipotesi che solo le y_i siano affette da errore σ_{yi} e che questi siano distribuiti normalmente.

F.Mavelli- Laboratorio Chimica Fisica I - a.a. 2011-2012

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Funzione verosimiglianza

La funzione di verosimiglianza L cosi definita presenta un massimo se e solo se:

$$L(x_i, y_i; a, b, ..) = L_{MAX} \Leftrightarrow f(x_i; a, b, ...) = y_i$$

ossia se i tutti valori misurati delle y_i soddisfano la legge fisica $f(x_i;$ a,b,…) per tutti i valori delle x_i considerati.

Ma a causa degli errori sperimentali da cui sono affette le y_i risulterà

$$f(x_i; a, b, ...) \neq y_i$$

Stima a e b

Quindi i valori dei parametri (a,b,…) possono essere stimati (parametri di best fit) a partire dai dati sperimentali (x_i, y_i) come i valori che rendono massima la funzione L.

$$(a,b,..)_{bf} \rightarrow L_{MAX} \Leftrightarrow \begin{cases} \dfrac{\partial L}{\partial a} = 0 \\ \dfrac{\partial L}{\partial b} = 0 \\ \dots \end{cases}$$

F.Mavelli- Laboratorio Chimica Fisica I - a.a. 2011-2012

Stima a e b

Se prendo il logaritmo naturale della funzione L ottengo

$$\ln L = \sum_{i=1}^{N} \sqrt{2\pi}\sigma_{y_i} - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \frac{\left[f(x_i;a,b,\dots) - y_i\right]^2}{\sigma_{y_i}^2}$$

$$\Downarrow$$

$$-2\ln L = -2\sum_{i=1}^{N} \sqrt{2\pi}\sigma_{y_i} + \sum_{i=1}^{N} \frac{\left[f(x_i;a,b,\dots) - y_i\right]^2}{\sigma_{y_i}^2}$$

Il massimo della funzione L corrisponde quindi al minimo della funzione -2ln(L) per cui

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Stima a e b

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial a}(-2\ln L) = \frac{\partial}{\partial a}\sum_{i=1}^{N}\frac{\left[f(x_i;a,b,\ldots)-y_i\right]^2}{\sigma_{y_i}^2} = 0 \\ \frac{\partial}{\partial b}(-2\ln L) = \frac{\partial}{\partial b}\sum_{i=1}^{N}\frac{\left[f(x_i;a,b,\ldots)-y_i\right]^2}{\sigma_{y_i}^2} = 0 \\ \ldots \end{cases}$$

per cui i coefficienti cercati sono quelli che minimizzano gli scarti quadratici fra la funzione $f(x_i; a,b,\ldots)$ ed i valori y_i

Errore σ_y costante

Se l'errore commesso sugli y_i è costante:

$$\sigma_{y_i} = \sigma_y$$

allora le formule per cercare i valori dei parametri di bestfit si semplificano:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial a}\sum_{i=1}^{N}\left[f(x_i;a,b,\ldots)-y_i\right]^2 = 0 \\ \frac{\partial}{\partial b}\sum_{i=1}^{N}\left[f(x_i;a,b,\ldots)-y_i\right]^2 = 0 \\ \ldots \end{cases}$$

Interpolazione lineare

Nel caso in cui la funzione f sia una retta:

$$f(x;a,b) = a + bx$$

e l'errore σ_y costante allora si ottiene esplicitando f e tenendo conto che i parametri della retta sono solo due

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial a}\sum_{i=1}^{N}\left[a+bx_i-y_i\right]^2 = 0 \\ \dfrac{\partial}{\partial b}\sum_{i=1}^{N}\left[a+bx_i-y_i\right]^2 = 0 \end{cases}$$

Stima a e b

$$\frac{\partial}{\partial a}\sum_{i=1}^{N}\left[a+bx_i-y_i\right]^2 = 2\sum_{i=1}^{N}\left[a+bx_i-y_i\right] = 2\left(Na + b\sum_{i=1}^{N}x_i - \sum_{i=1}^{N}y_i\right) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial b}\sum_{i=1}^{N}\left[a+bx_i-y_i\right]^2 = 2\sum_{i=1}^{N}\left[a+bx_i-y_i\right]x_i = 2\left(a\sum_{i=1}^{N}x_i + b\sum_{i=1}^{N}x_i^2 - \sum_{i=1}^{N}x_i y_i\right) = 0$$

$$\Downarrow$$

$$Na + b\sum_{i=1}^{N}x_i = \sum_{i=1}^{N}y_i$$

$$a\sum_{i=1}^{N}x_i + b\sum_{i=1}^{N}x_i^2 = \sum_{i=1}^{N}x_i y_i$$

Si ottiene quindi un sistema di 2 equazioni in due incognite a e b che può essere facilmente risolto per dare:

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Stima a e b

le espressioni dei coefficienti in funzione delle N coppie di dati (x_i, y_i)

Intercetta

$$a = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 \sum_{j=1}^{N} y_j - \sum_{i=1}^{N} x_i \sum_{j=1}^{N} y_j x_j}{\Delta}$$

Coefficiente angolare

$$b = \frac{N\sum_{i=1}^{N} y_i x_i - \sum_{i=1}^{N} x_i \sum_{j=1}^{N} y_j}{\Delta}$$

dove:

$$\Delta = N\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)^2$$

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

errore su parametri a e b

Riscrivendo le formule per a e b, mettendo in evidenza gli y_i:

$$a = \frac{1}{\Delta}\left(\sum_{i=1}^{N} x_i^2 \sum_{i=j}^{N} y_j - \sum_{i=1}^{N} x_i \sum_{j=1}^{N} y_j x_j\right) = \frac{1}{\Delta}\sum_{j=1}^{N}\left(\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - x_j \sum_{i=1}^{N} x_i\right) y_j$$

$$b = \frac{1}{\Delta}\left(N\sum_{j=1}^{N} y_j x_j - \sum_{i=1}^{N} x_i \sum_{j=1}^{N} y_j\right) = \frac{1}{\Delta}\sum_{j=1}^{N}\left(N x_j - \sum_{i=1}^{N} x_i\right) y_j$$

ed applicando la legge di propagazione dell’errore, si ottengo le formule per valutare gli errori sui parametri a e b con il metodo dei minimi quadrati:

$$\sigma_a^2 = \frac{1}{\Delta}\sum_{j=1}^{N}\left(\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - x_j \sum_{i=1}^{N} x_i\right)\sigma_y^2$$

$$\sigma_b^2 = \frac{1}{\Delta}\sum_{j=1}^{N}\left(N x_j - \sum_{i=1}^{N} x_i\right)\sigma_y^2$$

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

errore su parametri a e b

e semplificando le espressioni precedenti si ottiene

$$\sigma_a = \sigma_y \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} x_i^2}{\Delta}} \qquad \sigma_b = \sigma_y \sqrt{\frac{N}{\Delta}}$$

dove σ_y rappresenta l'errore legato alle misura della proprietà y. Questo errore può essere anche stimato sulla base degli scostamenti fra i valori misurati y_i ed i valori predetti dalla relazione lineare ($a+bx_i$) come scarto quadratico medio.

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{\left[a + bx_i - y_i\right]^2}{N-2}}$$

F.Mavelli- Laboratorio Chimica Fisica I - a.a. 2011-2012

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Stima Coefficienti

In conclusione

$$\Delta = N\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)^2 \qquad \sigma_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N}\left(y_i - a - bx_i\right)^2}{N-2}$$

$$a = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 \sum_{i=1}^{N} y_i - \sum_{i=1}^{N} x_i \sum_{i=1}^{N} y_i x_i}{\Delta} \qquad \sigma_a^2 = \frac{\sigma_y^2 \sum_{i=1}^{N} x_i^2}{\Delta}$$

$$b = \frac{N\sum_{i=1}^{N} y_i x_i - \sum_{i=1}^{N} x_i \sum_{i=1}^{N} y_i}{\Delta} \qquad \sigma_b^2 = \frac{\sigma_y^2 N}{\Delta}$$

Errori σ_i differenti

Con un procedimento analogo si ottengono le formule della retta dei minimi quadrati pesati sui differenti errori σ_i :

$$a = \frac{\sum_{i=1}^{N}\frac{x_i^2}{\sigma_i^2}\sum_{i=1}^{N}\frac{y_i}{\sigma_i^2} - \sum_{i=1}^{N}\frac{x_i}{\sigma_i^2}\sum_{i=1}^{N}\frac{y_i x_i}{\sigma_i^2}}{\Delta'}$$

$$\sigma_a^2 = \frac{1}{\Delta'}\sum_{i=1}^{N}\frac{x_i^2}{\sigma_i^2}$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{\sigma_i^2}\sum_{i=1}^{N}\frac{y_i x_i}{\sigma_i^2} - \sum_{i=1}^{N}\frac{x_i}{\sigma_i^2}\sum_{i=1}^{N}\frac{y_i}{\sigma_i^2}}{\Delta'}$$

$$\sigma_b^2 = \frac{1}{\Delta'}\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{\sigma_i^2}$$

dove:

$$\Delta' = \sum_{i=1}^{N}\frac{1}{\sigma_i^2}\sum_{i=1}^{N}\frac{x_i^2}{\sigma_i^2} - \left(\sum_{i=1}^{N}\frac{x_i}{\sigma_i^2}\right)^2$$

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Esempio

Nella tabella riportata di fianco sono elencati i valori della grandezza X_i di N=7 campioni differenti e per ognuno di essi e stata anche misurata la grandezza $Y_i \pm \sigma_i$ con i relativi errori di misura σ_i.

Le due grandezze X ed Y sono legate da una relazione lineare:

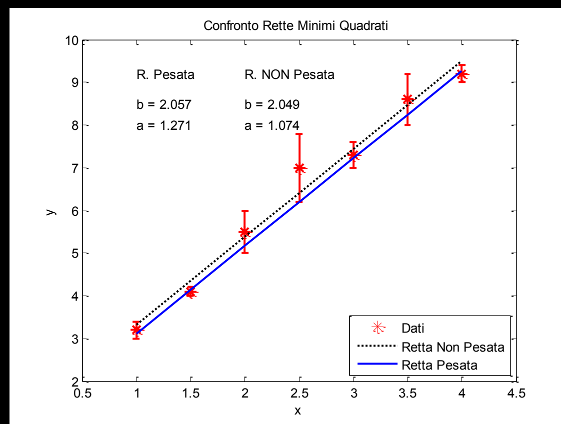
X_i	Y_i	σ_i
1.0	3.2	0.2
1.5	4.1	0.1
2.0	5.5	0.5
2.5	7.0	0.8
3.0	7.3	0.3
3.5	8.6	0.6
4.0	9.2	0.2

$$X = a + bY$$

Ricaviamo i coefficienti *a* e *b* della relazione lineare con il metodo dei minimi quadrati confrontando i risultati ottenuti assumendo che gli errori σ_i siano tutti uguali (retta non pesata) con quelli che si ottengono utilizzando invece le formule pesate sugli errori (retta pesata).

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Esempio



La retta dei minimi quadrati pesata (line continua blu) passa più da vicino ai punti con errore minore rispetto a quella non pesata (linea tratteggiata nera) che è invece equidistante da tutti i punti.