

**ПОИСК СОБСТВЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ ФУНКЦИЙ МАТЬЕ
КАК ЧАСТЬ АЛГОРИТМА ЧИСЛЕННОГО РАСЧЕТА
СПЕКТРОВ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ**

Белов А.Н.* , Орлов Ю.Д.* , Туровцев В.В. , Цирулев А.Н.*****

* Кафедра общей физики

** Тверская государственная медицинская академия

*** Кафедра математических методов современного естествознания

Поступила в редакцию 20.06.2015, после переработки 25.06.2015.

В работе обсуждены перспективы использования базиса комплекснозначных функций Матье для математического моделирования и численных расчетов спектра торсионных состояний одномерного внутреннего вращения молекул. В рамках решения квантовомеханической задачи разработан и программно реализован алгоритм расчета собственных значений функций Матье, предназначенный для программного комплекса численного расчета спектра торсионных состояний. Различные компоненты авторского комплекса программ, с кодами, свободно доступными *on-line*, рассмотрены во взаимосвязи с общей схемой расчетов. Алгоритмы аппроксимации торсионных потенциалов программно иллюстрированы конкретными примерами.

Ключевые слова: торсионное уравнение Шредингера, внутреннее вращение, функции Матье, матрица гамильтониана.

Вестник ТвГУ. Серия: Прикладная математика. 2015. № 2. С. 25–34.

Введение

При определении физико-химических свойств веществ дополнительным, а часто и основным инструментом исследования выступают математическое моделирование и численный эксперимент. Одним из основных приемов моделирования служит разбиение сложной системы на более простые подсистемы – построение аддитивных моделей. Результатом такого разбиения является представление искомого свойства в виде суммы парциальных свойств подсистемы – вкладов.

В модели разделения движений термодинамические функции вещества также представляются совокупностью вкладов, каждый из которых находится посредством решения соответствующего уравнения Шредингера. Внутреннее вращение – одно из наиболее сложных молекулярных движений, расчет вклада которого требует прохождения множества этапов. Поэтому формализация подобных расчетов, создание эффективных математических моделей с последующим сведением их к известным решениям без потери точности или введения новых гипотез представляется очень актуальным.

В данной работе развит новый подход, основанный на использовании комплекснозначных функций Матье для аппроксимации потенциала вращения и структурной функции, с последующим решением торсионного уравнения Шредингера в матричном представлении. Основной целью является разработка аналитических и численных алгоритмов решения спектральной задачи в базисе комплекснозначных функций Матье и описание их реализации в авторском комплексе программ, коды которых размещены в открытом доступе на сайте научной группы [2]. Преимущества такого подхода для наиболее оптимальной аппроксимации потенциала вращения и структурной функции подробно описаны в работе [3].

Данная работа состоит из трех разделов и заключения. В разделе 1 приведены краткие сведения из теории функций Матье. Особое внимание уделено свойствам, используемым при разработке алгоритма. Раздел 2 посвящен применению функций Матье при вычислении матричных элементов гамильтониана. В разделе 3 рассмотрен предлагаемый алгоритм для нахождения собственных значений функций Матье в рамках численно решаемой поставленной задачи квантовомеханических расчетов.

1. Сведения из теории функций Матье

Несмотря на то, что уравнение Матье в различных источниках записывается по-разному, эти отличия не носят принципиального характера. В дальнейшем изложении будем придерживаться формализации и обозначений, принятых в [1]. Тогда уравнение Матье имеет вид:

$$\frac{d^2y}{dx^2} + (a - 2q \cos 2x)y = 0, \quad (1)$$

где в рамках рассматриваемой нами квантовомеханической задачи считаем параметры a и q действительными постоянными. В частном случае при $q = 0$ (1) принимает вид несложного и хорошо известного уравнения гармонических колебаний

$$\frac{d^2y}{dx^2} + ay = 0. \quad (2)$$

В более сложном случае, когда $q \neq 0$, в (1), уравнение представляет собой задачу на собственные значения. Особенно интересны такие собственные значения a , при которых решения (1) будут периодическими. Существует четыре вида периодических решений, обычно представляемых в виде рядов Фурье [5]:

$$ce_{2n}(x, q) = \sum_{p=0}^{\infty} A_{2p}^{(2n)} \cos 2px, \quad (3)$$

$$ce_{2n+1}(x, q) = \sum_{p=0}^{\infty} A_{2p+1}^{(2n+1)} \cos(2p+1)x, \quad (4)$$

$$se_{2n+1}(x, q) = \sum_{p=0}^{\infty} B_{2p+1}^{(2n+1)} \sin(2p+1)x, \quad (5)$$

$$se_{2n+2}(x, q) = \sum_{p=0}^{\infty} B_{2p+2}^{(2n+2)} \sin(2p+2)x, \quad (6)$$

где коэффициенты $A_{2p}^{(2n)}$, $A_{2p+1}^{(2n+1)}$, $B_{2p+1}^{(2n+1)}$, $B_{2p+2}^{(2n+2)}$ – функции параметра q , представимые абсолютно сходящимися рядами в точке $q=0$. Функции $ce_{2n}(x, q)$ и se_{2n+2} с периодом π , а $ce_{2n+1}(x, q)$ и se_{2n+1} с периодом 2π носят название функций Матье. Все разложения верны для $n \geq 0$ и в каждом из рядов, кроме ряда для ce_0 , коэффициенты вида $A_m^{(m)}$ или $B_m^{(m)}$ (это коэффициенты при $\cos mx$ или, соответственно, $\sin mx$) стремятся к 1 при $q \rightarrow 0$; остальные коэффициенты стремятся к нулю. При $m = 0$ имеем $\lim_{q \rightarrow 0} A_0^{(0)}(q) = ce_0(x, 0) = 1/\sqrt{2}$. При действительных $q \neq 0$ собственные значения действительны и различны, причем для $q > 0$ и $q < 0$, соответственно, справедливы соотношения [6]:

$$a_0 < b_1 < a_1 < b_2 < a_2 < \dots, \quad (7)$$

$$a_0 < a_1 < b_1 < b_2 < a_2 < \dots \quad (8)$$

Отметим свойство ортогональности функций Матье при фиксированном параметре q [5]:

$$\int_0^{2\pi} ce_m(x, p) ce_p(x, p) dx = 0, m \neq p, \quad (9)$$

$$\int_0^{2\pi} se_m(x, p) se_p(x, p) dx = 0, m \neq p, \quad (10)$$

$$\int_0^{2\pi} ce_m(x, p) se_p(x, p) dx = 0, m \neq p, \quad (11)$$

что позволяет их использовать в качестве базиса в соответствующих разложениях.

2. Использование функций Матье при решении торсионного уравнения Шредингера

Одномерное торсионное уравнение Шредингера в общем случае имеет вид [4]:

$$-\frac{d}{d\varphi} F(\varphi) \frac{d}{d\varphi} \Psi + V(\varphi) \Psi = E \Psi, \quad (12)$$

где $V(\varphi)$ – потенциальная функция вращения (торсионный потенциал), $F(\varphi) = h^2 / (8\pi^2 r I)$ – структурная функция внутреннего вращения, учитывающая зависимость момента инерции от угла поворота, а rI – приведенный момент инерции молекулы, φ – двугранный угол. Для многих молекул F близка к постоянной [9], что приводит (12) к виду уравнения Матье [9].

Свойства полноты и ортогональности (9)-(11) позволяют представить потенциальную $V(\varphi)$, структурную $F(\varphi)$ и волновую Ψ функции в виде рядов функций Матье. Так в [3] предлагается использовать ортонормированный базис $\{u_n\}$ вида

$$u_0 = ce_0, \quad u_n = ce_n + ise_n, \quad u_{-n} = \bar{u}_n, \quad n \in \mathbb{N}, \quad (13)$$

$$\langle u_m, u_n \rangle \equiv \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \bar{u}_m u_n d\varphi = \delta_{mn}, \quad m, n \in \mathbb{Z}. \quad (14)$$

Там же показано, что разложение потенциала и структурной функции в базисе функций Матье при той же погрешности (остаточному члену) приводит к меньшему количеству удерживаемых членов ряда, чем в случае разложения в тригонометрический ряд Фурье. Тем самым заметно уменьшается размерность матрицы гамильтона, получаемой из (12), а это, в свою очередь, приводит к значительному уменьшению вычислительных операций при расчете матричных элементов и последующей ее диагонализации. Предложенный алгоритм делает процесс численного решения уравнения (12) более эффективным и быстрым.

Аппроксимация потенциалов вращения отрезком тригонометрического ряда с последующим использованием разложения в расчетах энергетических состояний является давней проблемой молекулярной спектроскопии (см. [7–10] и цитированные там источники). Например, в работе [7] рассмотрен алгоритм аппроксимации и вычисления матрицы гамильтониана для потенциалов с симметрией $V(\pi - \varphi) = V(\pi + \varphi)$, а в работе [8] дано его обобщение на случай произвольных потенциалов. Оба алгоритма программно реализованы, однако во втором случае достаточно точная аппроксимация достигается только при большем числе членов разложения. Это приводит к большой вычислительной сложности: если число удерживаемых членов ряда N , то порядок матрицы гамильтониана, гарантирующий необходимую точность в определении уровней энергии (как в области заторможенного вращения, так и в промежуточной области вплоть до свободного вращения) должен быть не менее $8N$. Например, для молекулы фтордихлорэтана $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CHFCl}$ потенциал вращения имеет шесть экстремумов (попарно различных по величине) и требует для аппроксимации с точностью 0,03 (по норме $L_2(\mathbb{S}^1)$) 19 членов ряда.

Ортонормированный базис функций Матье (13) является, по существу, аналитическим продолжением по параметру q тригонометрического базиса $\{e^{in\varphi}, n \in \mathbb{Z}\}$. Произвол в выборе параметра может быть использован для наилучшей аппроксимации потенциала вращения и структурной функции. Подробно задача наилучшей аппроксимации функции в $L_2(\mathbb{S}^1)$ рассмотрена в работе [3], где дано математическое обоснование алгоритма и рассмотрены два практических примера аппроксимации торсионных потенциалов n -бутана C_4H_{10} (вращение метильной группы CH_3 относительно центральной $\text{C}-\text{C}$ связи) и его одновалентного радикала n -бутила $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}^\bullet\text{H}_2$ (вращение группы $\text{C}^\bullet\text{H}_2$). Приближение волновой функции, структурной функции и потенциала вращения функциями Матье требует меньшего числа членов ряда и особенно эффективно (эффективность оценивается по числу членов ряда, необходимого для аппроксимации с заданной точностью) в случаях, когда аппроксимируемая функция имеет сложную форму с несколькими локальными экстремумами, поскольку изменение параметра q позволяет в широких пределах менять их амплитуду и ширину.

Алгоритмы аппроксимации функций отрезком ряда функций Матье и вычисления матрицы гамильтониана реализованы в программах в пакете *Maple*, которые размещены в свободном доступе [2]. Комплекс программ включает в себя:

1. вспомогательные программы, формирующие файлы с таблицами значений $V(\varphi_k)$, $k = 1, \dots, N_1$ и $F(\varphi_k)$, $k = 1, \dots, N_1$ торсионного потенциала и, со-

ответственно, структурной функции для дискретных наборов угловой переменной (предполагается, что используются экспериментальные данные);

2. программы аппроксимации с заданной точностью торсионного потенциала и структурной функции линейной комбинацией комплекснозначных функций Матье методом наименьших квадратов с вычислением невязки по нормам в $L_2(\mathbb{S}^1)$ и $C(\mathbb{S}^1)$;
3. программу вычисления матрицы гамильтониана.

Все программы снабжены подробным описанием.

Реализация алгоритма аппроксимации требует хорошего начального приближения. Этот вопрос подробно рассмотрен в работе [3]. В общем случае потенциала с r максимумами следует искать начальное приближение в виде разложения по функциям $se_k(q, \varphi)$, $k = 0, \dots, r$, поскольку при достаточно малых q число локальных максимумов функции $se_r(q, \varphi)$ также равно r . Используя $2r + 1$ свободных коэффициентов разложения и масштабирование, можно получить правильные значения потенциала в точках экстремумов и оптимизировать расположение экстремумов. Следует также принять во внимание симметрию (асимметрию) потенциала, при необходимости добавляя в разложение нечетные функции $se_k(q, \varphi)$.

3. Нахождение собственных значений функций Матье как часть предлагаемого алгоритма численного решения квантовомеханической задачи

Использование Maple заметно упрощает численное моделирование и программирование различных физических явлений, однако в случае (12) как матричное представление гамильтониана в большом тригонометрическом базисе, так и при диагонализации, обращение к процедурам Maple становятся очень ресурсоемким. Maple – интерпретатор, что приводит к неприемлемо большому времени выполнения численных расчетов, а также невозможности проведения расчетов на компьютерах, где Maple не установлен. Таким образом, появляется необходимость создания собственного программного комплекса, позволяющего оптимально и эффективно решать задачу внутреннего вращения.

В [5] показана общая методика нахождения собственных значений при заданном q . При этом предполагается, что зависимость a от q монотонная. Действительно, интервалы монотонности достаточно велики, но зависимость не является строго монотонной, что видно из соответствующих справочных таблиц [5, 6]. В [11] разработан метод нахождения собственных значений для случая, когда параметр q является комплексным числом. В соответствии с предложенным в [11] алгоритмом поиск собственного значения выполняется итерационно, причем за начальное приближение выбирается собственное значение для небольшого q . Затем устанавливается шаг изменения q и для каждого итерационного шага находится новое собственное значение, пока q не достигнет требуемой заданной величины. В нашей задаче q остается постоянным, и, следовательно, использовать подход с нахождением собственных значений для всех итераций по q нерационально. В настоящей работе предлагается при фиксированном q находить всю цепочку собственных значений от нулевого до заданного порядка, как того требует специфика рассматриваемой здесь прикладной задачи.

Поиск собственных значений функций Матъе удобно проводить посредством так называемых характеристических уравнений [6], содержащих цепные дроби. Например, для четных порядков $ce_n(q, x)$

$$a_0 = \frac{2q}{k_2 - \frac{1}{k_4 - \frac{1}{k_6 - \dots}}}, \quad (15)$$

$$a_2 = 4 + q \left(\frac{2}{k_0} + \frac{1}{k_{2m+2} - \frac{1}{k_{2m+4} - \dots}} \right), \quad m = 1, \quad (16)$$

$$a_{2m} = (2m)^2 + q \left(\frac{1}{k_{2m-2} - \frac{1}{k_{2m-4} - \dots - \frac{2}{k_2 - \frac{1}{k_0}}}} + \frac{1}{k_{2m+2} - \frac{1}{k_{2m+4} - \dots}} \right), \quad m = 2, 3, \dots, \quad (17)$$

где $k = \frac{p-m^2}{q}$, p – собственное значение, соответствующее текущей итерации поиска. Похожие уравнения можно записать и для $se_n(q, x)$

$$b_1 = 1 - q + \frac{1}{k_3 - \frac{1}{k_5 - \frac{1}{k_7 - \dots}}} \quad (18)$$

и так далее. Первое собственное значение a_0 можно искать, как предлагается в [5]. Затем, в случае действительного q , можно использовать соотношения (8) или (7). Например, если $q > 0$, то после нахождения a_0 , зная соотношение (8), ищем b_1 , численно решая (18). Для этого последовательно в (18) подставляем $\tilde{b}_n = a_0 + n \Delta \tilde{b}_n$, $n = 0, 1, 2, \dots$, пока не найдется интервал, содержащий корень (18). Определить корень более точно внутри этого интервала можно несложными стандартными численными методами, например методом деления отрезка пополам или методом Ньютона. После нахождения b_1 аналогично по цепочке (8) находятся следующие собственные значения в порядке возрастания.

Характеристические уравнения для собственных значений содержат бесконечные цепные дроби. При их вычислении с заданной относительной точностью определялся номер i параметра k , для которого выполнялось бы условие

$$\left| \frac{k_{i-2} - \frac{1}{k_i}}{k_{i-2}} \right| \in [1 - \varepsilon, 1 + \varepsilon], \quad (19)$$

где $\varepsilon \ll 1$ – наперед заданная достаточно малая величина.

В настоящее время создан и проходит тестирование программный комплекс, позволяющий автоматизировать численное решение квантовомеханической задачи с использованием функций Матье. Один из важнейших его компонентов находит цепочку собственных значений при заданном параметре q для набора функций Матье, используемых в базисе (14). В качестве примера приведем таблицу собственных значений для $q = 3,56360377341871$, который, как показано в [3], является параметром оптимальной аппроксимации потенциальной функции n -бутана.

Таблица 1: Собственные значения функций Матье для $q = 3.56360377341871$, полученного при аппроксимации $V(\varphi)$ n -бутана. Результаты получены при расчете в разработанном программном комплексе при $\varepsilon = 0,999999$ и шаге итерации $\Delta = 0,00001$.

Порядок функции Матье n	a	b
0	-3,63830579983039	-
1	2,44263150243847	-3,60790829983033
2	6,503840706453	2,99365074316229
3	10,3208008041005	9,25165703064244
4	16,4985150188643	16,3706358040864
5	25,270696570052	25,2631750188438
6	36,182251092306	36,1819790572999

Понятно, что в случае, когда параметр q и порядок n не позволяют использовать асимптотические выражения, вычисление функций Матье требует предварительного определения собственных значений. При этом использование внешних библиотек сопровождается каждый раз одними и теми же действиями – сначала поиск собственного значения, а затем соответствующих коэффициентов разложения. То есть, если в расчете повторяются одни и те же функции Матье, значит в каждом обращении снова будет происходить поиск собственных значений и соответствующих коэффициентов. Элементы матрицы гамильтониана в предложенном алгоритме содержат повторяющиеся перевычисления функций Матье, что приводит к повторению уже ранее найденных и утерянных собственных значений и коэффициентов. Поэтому перед расчетом элементов матрицы гамильтониана будет рационально найти и записать собственные значения и коэффициенты разложения всех используемых функций. Тогда, при повторном вызове уже встретившейся в гамильтониане функции Матье, можно не пересчитывать вновь ее собственное значение и коэффициенты, а выбрать их из заранее построенных массивов данных. Предлагаемый алгоритм и является основой создания программного комплекса, позволяющего оптимизировать численные решения квантовомеханических задач.

Заключение

Разложение амплитуды вероятности (то есть волновой функции) по функциям Матье существенно облегчает решение торсионного уравнения Шрёдингера. Эффективность данного подхода проявляется в трех случаях:

1. потенциал и структурная функция не имеют симметрии,
2. в молекуле наблюдается явление взаимодействия движений («взаимодействие волчков»), когда градиенты $V(\varphi)$ и $F(\varphi)$ в некоторых точках очень велики,
3. многомерное движение – учет одновременных поворотов молекулярных фрагментов около различных связей.

Предложенные в представленной работе алгоритмы позволяют решить поставленную задачу для первых двух описанных выше случаев наиболее эффективно. Данное разложение требует меньше базисных функций (используются собственные функции исходного дифференциального уравнения), что существенно уменьшает время счета при заданной точности. При решении многомерных торсионных уравнений Шредингера (третий случай), когда число элементов матрицы гамильтониана растет в геометрической прогрессии, альтернативы рассмотренному методу нет.

Список литературы

- [1] Зайцев В.Ф., Полянин А.Д. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М.: Физматлит, 2001. 576 с.
- [2] <http://aquila.tversu.ru>
- [3] Цирулев А.Н., Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Исследование спектра торсионных состояний молекул в базисе функций Матье // Вестник ТвГУ. Серия: Прикладная математика. 2014. № 1. С. 39–50.
- [4] Внутреннее вращение молекул / Под. ред. В.Дж. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1977. 510 с.
- [5] McLachlan N.W. Theory and application of Mathieu functions. 2-d edition. Oxford University Press, Oxford, 1951.
- [6] Abramovith M. Stegun I.A. Handbook of Mathematical Functions. NY: Dover, 1965.
- [7] Lewis J.D., Malloy T.B.-Jr, Chao T.H., Laane J. Periodic potential functions for pseudorotation and internal rotation // Journal of Molecular Structure. 1972. Vol. 12. P. 427.
- [8] Lewis J.D., Laane J. Periodic potential functions for pseudorotation and internal rotation // Journal of Molecular Spectroscopy. 1977. Vol. 65. P. 147.
- [9] Abramenzov A.V., Bock Ch.W., De Mare C.R., Panchenko Yu.N. Effective potential function of internal rotation in the nonrigid approximation // Journal of Molecular Structure. 1995. Vol. 376. P. 183.
- [10] Туровцев В.В., Орлов М.Ю., Туровцев Р.В., Орлов Ю.Д. Потенциальные функции внутреннего вращения в n -моонитроалканах // Журнал физической химии. 2012. Т. 86, № 10. С. 1650.

- [11] Березман А.В., Керимов В.К., Скороходов С.Л., Шадрин Г.А. О вычислении собственных значений уравнения Матье с комплексным параметром // Журнал вычислительной математики и математической физики. 1986. Т. 26, № 9. С. 1350–1361.

Библиографическая ссылка

Белов А.Н., Орлов Ю.Д., Туровцев В.В., Цирулев А.Н. Поиск собственных значений функций Матье как часть алгоритма численного расчета спектров внутреннего вращения молекул // Вестник ТвГУ. Серия: Прикладная математика. 2015. № 2. С. 25–34.

Сведения об авторах

- 1. Белов Александр Николаевич**
ассистент кафедры общей физики Тверского госуниверситета.
Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33, ТвГУ, ФТФ.
- 2. Орлов Юрий Дмитриевич**
профессор, заведующий кафедрой общей физики Тверского госуниверситета.
Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33, ТвГУ, ФТФ.
E-mail: Yuriy.Orlov@tversu.ru.
- 3. Туровцев Владимир Владимирович**
доцент кафедры физики, математики и медицинской информатики Тверской государственной медицинской академии.
Россия, 170100, г. Тверь, ул. Советская, д. 4, ТГМА.
E-mail: Turovtsev.VV@tversu.ru.
- 4. Цирулев Александр Николаевич**
зав. кафедрой математических методов современного естествознания Тверского госуниверситета.
Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33, ТвГУ, матфак.
E-mail: Tsirulev.AN@tversu.ru.

SEARCH FOR EIGENVALUES OF MATHIEU FUNCTIONS AS PART
OF THE ALGORITHM FOR NUMERICAL CALCULATION
OF THE SPECTRA OF MOLECULES INTERNAL ROTATION

Belov Alexander Nikolayevich

Assistent at the General Physics department, Tver State University
Russia, 170100, Tver, 33 Zhelyabova str.

Orlov Yuriy Dimitriyevich

Head of the General Physics department, Tver State University
Russia, 170100, Tver, 33 Zhelyabova str. E-mail: Yuriy.Orlov@tversu.ru

Turovtsev Vladimir Vladimirovich

Assistant Professor of the Physics, Mathematics and Medical Informatics department,
Tver State Medical Academy
Russia, 170100, Tver, 4 Sovetskaya str. E-mail: Turovtsev.VV@tversu.ru

Tsirulev Alexander Nikolayevich

Head of the Mathematical Methods in Modern Natural Science department,
Tver State University
Russia, 170100, Tver, 33 Zhelyabova str. E-mail: Tsirulev.AN@tversu.ru

Received 20.06.2015, revised 25.06.2015.

The paper discusses the prospects for the use of the basis of complex Mathieu functions for mathematical modeling and numerical calculations of the spectrum of one-dimensional torsion states of the internal rotation of molecules. In the framework of quantum-mechanical problem solutions software algorithm was developed and implemented for calculating eigenvalues of Mathieu functions, which serves as a module for software complex for numerical calculation of the spectrum of torsional states. The various components of the software complex with programs which are freely available on-line are considered in conjunction with the general scheme of calculations. Algorithms for approximation of torsional potentials are illustrated.

Keywords: torsional Schrodinger equation, internal rotation, Mathieu functions, Hamiltonian matrix.

Bibliographic citation

Belov A.N., Orlov Yu.D., Turovtsev V.V., Tsirulev A.N. Search for eigenvalues of Mathieu functions as part of the algorithm for numerical calculation of the spectra of molecules internal rotation. *Vestnik TverGU. Seriya: Prikladnaya matematika* [Herald of Tver State University. Series: Applied Mathematics], 2015, no. 2, pp. 25–34. (in Russian)