

Оценка погрешностей численного решения торсионного уравнения Шрёдингера в базисе функций Матье*

А. Н. БЕЛОВ^{1,†}, В. В. ТУРОВЦЕВ^{1,2}, Ю. Д. ОРЛОВ¹

¹Тверской государственный университет, Россия

²Тверской государственный медицинский университет, Россия

[†]Контактный e-mail: Belov.AN@tversu.ru

Рассмотрена погрешность алгоритма аппроксимации функций Матье рядами Фурье, когда коэффициенты ряда Фурье представлены сходящимися цепными дробями. На основании проведенного анализа получены рекуррентные соотношения для абсолютной и относительной погрешностей удерживаемых звеньев цепной дроби и коэффициентов Фурье-разложения. Предложен метод оценки точности расчета элементов матрицы гамильтониана торсионного уравнения Шрёдингера в базисе функций Матье. Эффективность предложенного алгоритма подтверждена численными примерами.

Ключевые слова: цепная дробь, функции Матье, уравнение Шрёдингера, внутреннее вращение, вычислительная погрешность.

Библиографическая ссылка: Белов А.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Оценка погрешностей численного решения торсионного уравнения Шрёдингера в базисе функций Матье // Вычислительные технологии. 2019. Т. 24, № 3. С. 33–43.

DOI: 10.25743/ICT.2019.24.3.003.

Введение

Цепные дроби [1] получили достаточно широкое распространение как в теоретических разделах математики и физики [2], так и в различных прикладных задачах. Простейшая цепная дробь имеет вид

$$x_0 + \frac{1}{x_1 + \frac{1}{x_2 + \dots}} \quad (1)$$

Цепные дроби возникают в квантовой механике при описании внутримолекулярных движений большой амплитуды с использованием функций Матье. Как правило, изучение этих движений проводится в рамках адиабатического приближения [3], где решается торсионное уравнение Шрёдингера для внутреннего вращения молекул [4, 5]

$$-\left(\frac{d}{d\varphi}F(\varphi)\frac{d}{d\varphi} + V(\varphi)\right)\Psi = E\Psi. \quad (2)$$

*Title translation and abstract in English can be found on page 42.

© ИВТ СО РАН, 2019.

Здесь E — энергия торсионного состояния; $V(\varphi)$ — потенциал; $F(\varphi)$ — структурная функция; $\Psi(\varphi)$ — амплитуда вероятности (волновая функция); $\varphi \in [0, 2\pi]$ — торсионный угол. В наиболее простом случае симметричных волчков можно положить

$$F(\varphi) = \text{const}, \quad V(\varphi) = \frac{V_3}{3} (1 - \cos(3\varphi)). \quad (3)$$

Выражение для $V(\varphi)$ в (3) таково, что при аппроксимации можно избежать нефизических отрицательных значений потенциала. Тогда (2) с учетом (3) сводится к уравнению Маттье

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + 2q \cos(2x)y = ay,$$

периодическими решениями которого являются функции Маттье $ce_n(q, \varphi)$ и $se_n(q, \varphi)$. Здесь a — собственное значение периодического решения; q — параметр функции Маттье, являющийся в данной задаче действительным числом; n — целочисленный положительный индекс, называемый порядком функций $ce_n(q, \varphi)$ и $se_n(q, \varphi)$. Функции Маттье произвольных порядков не имеют аналитического выражения и задаются таблично либо представляются разложениями в ряды, в том числе с помощью цепных дробей. Вычислительная погрешность цепных дробей хорошо изучена и многократно описана, например в [2, 6]. Однако по применению к функциям Маттье численного решения (2) результаты отсутствовали.

Численное решение (2) предлагалось [5] искать в матричном виде в базисе

$$U_0 = ce_0, \quad U_n = ce_n(q, \varphi) + ise_n(q, \varphi), \quad U_{-n} = \overline{U_n},$$

$$\langle U_m, U_n \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \overline{U_m} U_n d\varphi = \delta_{m,n}, \quad (4)$$

т. е. в базисе (4) решение Ψ из уравнения (2) представляет собой ряд $V(\varphi) = \sum_{n=-\infty}^{n=\infty} \psi_n U_n$ с комплекснозначными коэффициентами ψ_n . Базис (4) аналогичен базису плоских волн [7], но использование (4), согласно [5], приводит к значительно меньшему количеству членов аппроксимирующих рядов потенциальной и структурной функций (3) по сравнению с их аппроксимацией в [5]. Такой подход позволяет заметно сократить размер разложения $\Psi(\varphi)$, что существенно сказывается на производительности и точности компьютерных программ. Однако составная часть построения и использования любой математической модели — оценка погрешностей метода — до настоящего времени отсутствовала. Отметим, что в работах [5, 8] не приводятся оценки необходимого числа базисных функций (4) и количества коэффициентов тригонометрического ряда разложения каждой функции Маттье для достижения необходимой точности решения (2).

Алгоритм вычисления функций Маттье в широком диапазоне порядков с использованием представления рядами Фурье предложен в [8]. Там же рассмотрено определение коэффициентов фурье-разложения посредством цепных дробей (1). Однако проведение квантово-механических расчетов в рамках математического моделирования сложных молекулярных соединений требует значительного объема вычислений. Оценка адекватности численных результатов решения (2) в базисе функций Маттье требует разработки соответствующих алгоритмов оценки вычислительных погрешностей. Как указано в [9],

вычисление элементов матрицы гамильтониана для (2) сводится к вычислению интегралов, содержащих функции Матье. Способ вычисления этих интегралов через коэффициенты фурье-разложений соответствующих функций Матье описан в работе [9]. В свою очередь, коэффициенты фурье-разложений функций Матье вычисляются с использованием цепных дробей, что предполагает значительное количество операций (особенно в случае разработанного алгоритма [8] определения значений функций Матье высоких порядков, требующих большого количества звеньев цепной дроби), приводящих к накоплению ошибок.

В настоящей работе показано, как точность вычисления цепной дроби влияет на численное решение (2) в базисе функций Матье. Целью статьи является создание метода (и соответствующего алгоритма) оценки погрешности вычисления интегралов и элементов матрицы гамильтониана при численном решении уравнения (2) в базисе функций Матье.

1. Связь фурье-разложений функций Матье с цепными дробями

В общем случае [10, 11], а также для задачи (2) [8] было показано, что разложение периодических функций Матье наиболее удобно рассматривать по тригонометрическому базису, а именно

$$ce_n(q, x) = \sum_m A_{n,m} \cos(mx), \quad (5a)$$

$$se_n(q, x) = \sum_m B_{n,m} \sin(mx), \quad (5b)$$

где $A_{n,m}$, $B_{n,m}$ — коэффициенты рядов Фурье для функции Матье порядка n , являющиеся действительными числами для $V(\varphi)$ и $F(\varphi)$. При непосредственных расчетах в (5) удерживается конечное число членов m_{\max} . Представление (5) для задачи (2) аналогично разложению одноэлектронных волновых функций (орбиталей, но в данном случае $\Psi(\varphi)$) по сжатому или “сгруппированному” базису, когда одна слетеровская орбиталь выражается рядом из гауссовых функций [12], а использование тригонометрического базиса [7] аналогично несжатым базисам (например, даннинговским aug-cc-pVnZ [13]).

Алгоритм, рассмотренный в [8] для функции Матье порядка n , предполагает нахождение коэффициентов рядов Фурье (5) из соотношений

$$Ge_m = \frac{A_{n,m}}{A_{n,m-2}}, \quad (6a)$$

$$Go_m = \frac{B_{n,m}}{B_{n,m-2}}, \quad (6b)$$

где Ge_m и Go_m — элементы сходящихся цепных дробей.

Вид Ge_m и Go_m определяется лишь четностью или нечетностью порядка функций $ce_n(q, x)$ и $se_n(q, x)$. Для нечетных порядков функций ce_n элементы цепной дроби принимают вид

$$Ge_m = k_m - \frac{1}{k_{m-2} - \frac{1}{k_{m-4} - \frac{1}{k_{m-6} - \dots \frac{1}{k_1 - 1}}}}, \quad (7)$$

где $k_m = \frac{a - m^2}{q}$. В дальнейшем, не теряя общности, будем использовать примеры цепных дробей при расчете se_n нечетных порядков. Все приведенные ниже рассуждения можно легко распространить как для четных порядков функций se_n , так и для функций se_n любой четности. (Выражения для цепных дробей в этих случаях приведены в [8].)

Нумерация и порядок рассмотрения элементов цепной дроби (7) соответствуют обозначениям, используемым в [10, 11], где индексы элементов нумеруются снизу вверх, а не сверху вниз, как в (1) из [1]. Тогда для элемента (7) можно записать

$$Ge_3 = 1 - k_1, \quad (8a)$$

$$Ge_{m+2} = k_m - \frac{1}{Ge_m}, \quad m = 3, 5, 7, \dots \quad (8b)$$

В прикладных задачах для уменьшения времени счета рассматриваются и учитываются лишь наиболее значимые элементы цепной дроби (7). Критерием значимости звена является введенная в [8] величина

$$d_m = \left| \frac{k_m - \frac{1}{Ge_m}}{k_m} \right|, \quad (9a)$$

показывающая относительную разницу между соседними этажами. Если значение d для какой-либо пары звеньев близко к 1, то их вкладом в Ge_m можно пренебречь. Тогда часть элементов бесконечной цепной дроби отбрасывается и учитываются лишь наиболее значимые Ge_m , выбранные на основании критерия (9a). Одновременно в этом случае можно пренебречь и соответствующими коэффициентами Фурье-разложений (5), связанными с отбрасываемыми звеньями соотношениями (6).

Определение Ge_m с наперед заданной точностью достигается использованием в алгоритме [8] малой величины ξ : при вычислении коэффициентов $A_{n,m}$ и $B_{n,m}$ учитываются те звенья, для которых величина d (9a) удовлетворяет условию

$$|d - 1| > \xi. \quad (9b)$$

Это позволяет в рядах (5) удерживать наиболее значимые слагаемые, содержащие коэффициенты, связанные при помощи (6) с элементами цепной дроби, которые, в свою очередь, удовлетворяют условию (9b) в определенном диапазоне индексов. Основной вклад в вычисление коэффициентов ряда Фурье вносят звенья цепной дроби, чьи порядки близки к порядку функции Матье. В [8] также показано, что при решении уравнения (2) для амплитуд $\Psi(\varphi)$ высоких порядков функции Матье представляют собой по сути высокочастотную синусоиду, где основной вклад в разложения (5) вносит лишь одна из гармоник, а коэффициенты при остальных значительно меньше и ими можно пренебречь.

Решение торсионного уравнения Шрёдингера (2) с помощью вариационных процедур приводит к тому, что при разложении $\Psi(\varphi)$ по конечному базису точным значениям энергии E_n (при заданном количестве значащих цифр) отвечают только

начальные состояния (с наименьшими квантовыми числами n). С увеличением n погрешность E_n растет [14] — причиной является не реализация алгоритмов в кодах, а конечность базиса.

В прикладных задачах квантовой химии, статистической физики, термодинамики и спектроскопии [7], чтобы получить приемлемые значения E_n для состояния n , требуется по меньшей мере $2n$ базисных функций. Таким образом, нахождение энергии и амплитуды вероятности $\Psi(\varphi)$ торсионных уровней с большими квантовыми числами требует вычисления функций Матье высоких порядков, что, в свою очередь, приводит к цепным дробям, состоящим из очень большого количества звеньев. В следующем разделе рассмотрены вычислительная погрешность цепных дробей и ее влияние на численное решение (2).

2. Погрешность цепной дроби

Включение значительного количества элементов в цепные дроби приводит к многократному делению в (1) и (7), а отсюда к накоплению погрешности, влияющей на точность удерживаемых коэффициентов рядов Фурье (5). Как указано в [6], данная погрешность зависит от способа вычисления цепных дробей. Известны три способа, эквивалентных математически и отличающихся аналитическим видом. Для каждого из этих способов предложены свои алгоритмы расчета цепной дроби и оценки их погрешностей.

Наименьшей вычислительной погрешностью обладает так называемый способ снизу вверх [6] (*backward recurrence*), по которому в выражении (7) сначала получают значение (8a) и далее рекуррентно (8b). В [2, с. 61] приведена теорема, согласно которой эквивалентные возмущения для цепной дроби вида (7) при использовании данного способа не превышают величины 2^{-t} , где t — число разрядов мантиссы числа. Например, при $t = 10^{-14}$ величина возмущения будет весьма незначительна (см. ниже), что позволяет считать рассматриваемый алгоритм достаточно точным.

Оценки вычислительных погрешностей цепных дробей в общем случае даны в [2]. Однако они трудно алгоритмизируются и неудобны в использовании в прикладных задачах, подобных (2), поэтому ниже нами предложен более практичный способ оценки погрешностей величин (5) и (6) применительно к вычислению и функций Матье и элементов матрицы гамильтониана (2).

3. Алгоритм

Рассмотрим малую константу c , указывающую на количество удерживаемых разрядов (режим расчетов с плавающей запятой). Так, при сохранении 14 разрядов после запятой имеем $c = 10^{-14}$. Тогда абсолютная погрешность при вычислении k_m , $m = 1, 3, 5, \dots$, будет

$$\Delta k_m = k_m c.$$

Вычислительную погрешность элементов цепной дроби (8) можно оценить как абсолютную погрешность функции двух переменных [15]:

$$\Delta G e_{m+2} = \left| \frac{\partial G e_{m+2}}{\partial k_m} \right| \Delta k_m + \left| \frac{\partial G e_{m+2}}{\partial G e_m} \right| \Delta G e_m. \quad (10)$$

Для начального звена (8а) имеем

$$\Delta Ge_3 = \Delta k_1 \quad (11a)$$

и, используя рекуррентное соотношение (10),

$$\Delta Ge_{m+2} = |k_m|c + \frac{\Delta Ge_m}{(Ge_m)^2}, \quad m = 3, 5, 7, \dots \quad (11b)$$

Отсюда получаем выражения для относительных погрешностей $\varepsilon(k_m)$ и $\varepsilon(Ge_m)$ величин k_m и Ge_m соответственно:

$$\varepsilon(k_m) = c, \quad m = 1, 3, 5, \dots, \quad (12a)$$

относительная погрешность начального звена цепной дроби

$$\varepsilon(Ge_3) = \left| \frac{c}{k_1 - 1} \right| \quad (12b)$$

и для последующих звеньев в (7)

$$\varepsilon(Ge_{m+2}) = \frac{c}{d} + \frac{\varepsilon_m}{|Ge_m k_m| d}. \quad (12c)$$

Теперь можно найти погрешности коэффициентов ряда Фурье (5), используя результаты (11) и (12).

Пусть критерию (9) удовлетворяют звенья цепной дроби в диапазоне индексов $m \in [m_{\min}, m_{\max}]$. Тогда в (5) будут удерживаться члены ряда с индексами коэффициентов m в диапазоне $m \in [m_{\min} - 2, m_{\max}]$, связанные со звеньями цепной дроби с помощью (6). В соответствии с алгоритмом [8] при определении коэффициентов $A_{n,m}$, $B_{n,m}$ необходимо вычислить сумму произведений квадратов элементов цепной дроби P

$$g_{m_{\min}} = Ge_{m_{\min}}, \quad g_i = g_{i-2}Ge_i, \quad m \in [m_{\min} + 2, m_{\max}],$$

$$p_m = g_m^2, \quad P = \sum_m p_m,$$

удовлетворяющих условию (9b). Рекуррентные соотношения для их абсолютных погрешностей есть

$$\Delta g_3 = \Delta Ge_3, \quad \Delta g_i = Ge_i \Delta g_{i-2} + g_{i-2} \Delta Ge_i,$$

$$\Delta p_i = 2g_i \Delta g_i, \quad \Delta P = \sum_{i=m_{\min}}^{i=m_{\max}} \Delta p_i.$$

В качестве условия нормировки в [8] было выбрано

$$A_1^2 + A_3^2 + A_5^2 + \dots = 1. \quad (13)$$

Следуя алгоритму [8], сначала из (13) находим коэффициент $A_{m_{\min}-2}$ с наименьшим из удерживаемого диапазона $[m_{\min} - 2, m_{\max}]$ индексом

$$A_{m_{\min}-2} = \sqrt{\frac{1}{1+P}}.$$

Тогда абсолютная погрешность величины $A_{m_{\min}-2}$ равна

$$\Delta A_{m_{\min}-2} = \frac{1}{2} (1 + P)^{-\frac{3}{2}} \Delta P.$$

Следующие удерживаемые коэффициенты находятся из (6а) как

$$A_m = Ge_m A_{m-2}. \quad (14a)$$

В итоге для их погрешностей получаем рекуррентные соотношения

$$\Delta A_m = |Ge_m| \Delta A_{m-2} + |A_{m-2}| \Delta Ge_m, \quad (14b)$$

$$\varepsilon(A_m) = \varepsilon(A_{m-2}) + \varepsilon(Ge_{m-2}). \quad (14c)$$

Нахождение элементов матрицы гамильтониана (2), как указано в [9], требует вычисления интегралов от произведений трех функций Матье. Методика расчета таких интегралов через коэффициенты Фурье подробно разобрана в [9]. Теперь на основании проведенного рассмотрения можно оценить погрешности вычисления этих интегралов.

Пусть требуется вычислить интеграл из [9] вида

$$I = \int_0^{2\pi} f_m f_n f_k d\varphi, \quad (15)$$

где f_m, f_n, f_k — функции Матье порядков m, n и k соответственно. Коэффициенты их фурье-разложений вычисляются по алгоритму, указанному в [8], а соответствующие погрешности находятся по соотношениям, полученным в данной работе. В [9] показано, что вычисление (15) сводится к сумме произведений наборов коэффициентов при гармониках в фурье-разложениях. Каждое слагаемое S представляет собой произведение трех коэффициентов

$$S = S_1 S_2 S_3,$$

где S_1, S_2, S_3 — удерживаемые коэффициенты фурье-разложения функций f_m, f_n, f_k из подынтегрального выражения (15) соответственно. Абсолютная погрешность для S есть

$$\Delta S = \Delta S_1 |S_2 S_3| + \Delta S_2 |S_1 S_3| + \Delta S_3 |S_2 S_1|,$$

а абсолютная погрешность ΔI для интеграла (15) будет складываться из сумм соответствующих ΔS .

4. Численный пример

Поясним суть предложенного метода численным примером. Рассмотрим интеграл вида (15), содержащий функции Матье заданных порядков при $q = 3$:

$$I = \int_0^{2\pi} ce_1(q, \varphi) ce_2(q, \varphi) ce_3(q, \varphi) d\varphi. \quad (16)$$

Величина q в общем случае может быть произвольным действительным числом. В нашем примере его выбор обусловлен конкретными аппроксимациями потенциалов реаль-

ных молекул [5, 16]. Как было выяснено в ходе предварительных расчетов элементов матрицы гамильтониана, наибольший вклад создают интегралы с функциями Матье близких друг к другу порядков, что легко объяснимо результатами [9]. Применяя алгоритм из [8] при значении $\xi = 10^{-3}$ для критерия (9) и удерживая 14 значащих разрядов, получаем следующие результаты аппроксимации функций:

$$\begin{aligned} ce_1 &= 0.89509768207 \cos x - 0.44186822666994 \cos 3x + 0.059479219768415 \cos 5x - \\ &\quad - 0.384844449031494 \cos 7x + 0.147252597296 \cos 9x - 0.37303824054245 \cos 11x, \\ ce_2 &= 0.39354579540952 + 0.79302060120662 \cos 2x - 0.24646384503733 \cos 4x + \\ &\quad + 0.24812418922688 \cdot 10^{-1} \cos 6x - 0.12865297790061 \cdot 10^{-2} \cos 8x + \\ &\quad + 0.4110777265811 \cdot 10^{-4} \cos 10x - 8.94215142033765 \cdot \cos 12x, \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} ce_3 &= 0.445096139224470 \cos x + 0.87765633718599 \cos 3x - 0.17726284006173 \cos 5x + \\ &\quad + 0.1365039476326 \cdot 10^{-1} \cos 7x - 0.57674935753973 \cdot 10^{-3} \cos 9x + \\ &\quad + 0.15583929403923 \cdot 10^{-4} \cos 11x. \end{aligned} \quad (18)$$

В (17) и (18) и далее удерживались 14 значащих разрядов, что соответствует наиболее распространенному типу данных с плавающей точкой.

Для иллюстрации сведем основные результаты вычисления ce_1 в таблицу, из которой следует, что при $\xi = 10^{-3}$ критерию (9b) удовлетворяют звенья Ge_m в диапазоне индексов $m \in [1, 11]$. Таким образом, введение критериев и соотношений (9) и (14) позволяет оптимизировать изложенный алгоритм, при этом удерживаемые звенья накапливают пренебрежимо малую относительную погрешность. Из таблицы видно, что порядок величины относительной погрешности коэффициентов $\varepsilon(A_m)$ такой же, как и у $\varepsilon(Ge_m)$ (12b), (12c), и составляет весьма незначительную величину.

Интеграл (16) можно вычислить точно с учетом всех звеньев, используя систему аналитической математики Maple, где он при удержании 14 значащих разрядов (см. выше) равен

$$I = 1.2010615499617. \quad (19)$$

Зная абсолютные погрешности для каждого из коэффициентов Фурье, получаем, используя предложенные соотношения, что относительная погрешность интеграла (19) в нашем случае составит порядка 10^{-8} %. Проведенные тестовые расчеты показывают, что расчет одного элемента матрицы гамильтониана включает около 20 таких интегралов. Поэтому можно сказать, что относительная ошибка данного элемента составит

Удерживаемые звенья цепных дробей Ge_m в фурье-разложении функции Матье ce_1 при $q = 3$. Зависимость относительной погрешности $\varepsilon(Ge_m)$ (12b), (12c), удерживаемых коэффициентов A_m (5a), (7) и относительных погрешностей $\varepsilon(A_m)$ из (14) от индекса $m \in [1, 11]$ при $\xi = 10^{-3}$

m	$\varepsilon(Ge_m)$	A_m	$\varepsilon(A_m)$
1		$8.95097682071574 \cdot 10^{-1}$	$3.8081680291160 \cdot 10^{-15}$
3	$1.0257118028542 \cdot 10^{-14}$	-0.4418682266669933	$1.4511590032428 \cdot 10^{-14}$
5	$3.1484763356675 \cdot 10^{-13}$	0.0594792197683570	$3.2935922359950 \cdot 10^{-13}$
7	$3.7308142858845 \cdot 10^{-11}$	-0.00384844490271147	$3.7637502086691 \cdot 10^{-11}$
9	$1.5073794507457 \cdot 10^{-8}$	0.000147252597246054	$1.5111432698157 \cdot 10^{-8}$
11	$1.5550873840908 \cdot 10^{-5}$	$-3.73020686533949 \cdot 10^{-6}$	$1.5566717083344 \cdot 10^{-5}$

порядка $2 \cdot 10^{-7} \%$. Такой результат вполне приемлем и может обеспечить достаточно малую погрешность вычисления собственных значений матрицы торсионного гамильтониана, приводящих к точным значениям торсионных уровней с учетом значащих цифр.

Таким образом, в представленной работе получены рекуррентные соотношения для погрешностей численных расчетов звеньев цепной дроби и связанных с ними коэффициентов фурье-разложений функций Матье. В совокупности эти результаты позволили создать метод оценки точности численного решения торсионного уравнения Шрёдингера в базисе функций Матье. Полученные результаты позволяют сделать вывод об адекватности предложенного нами алгоритма численного решения торсионного уравнения Шрёдингера в матричном виде с использованием функций Матье.

Благодарности. Работа выполнена в рамках госзадания № 4.6469.2017/8.9.

Список литературы / References

- [1] **Хинчин А.Я.** Цепные дроби. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1961. 112 с.
Khinchin, A.Ya. Continued fractions. Chicago: Univ. of Chicago Press, 1964. 95 p.
- [2] **Скоробогатько В.Я.** Теория ветвящихся цепных дробей и ее применение в вычислительной математике. М.: Наука, 1983, 312 с.
Skorobogatko, V.Ya. Theory of branched continued fractions and its applications in computational mathematics. Moscow: Nauka, 1983. 312 p. (In Russ.)
- [3] **Давыдов А.С.** Квантовая механика. СПб.: БХВ-Петербург, 2011. 704 с.
Davydov, A.S. Quantum mechanics. St.-Peterburg: BKhV-Peterburg, 2011. 704 p. (In Russ.)
- [4] Внутреннее вращение молекул / Под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1977. 510 с.
Internal rotation in molecules / Ed. W.Y. Orville-Thomas. London; New York; Sydney; Toronto, 1974. 606 p.
- [5] **Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Цирулев А.Н.** Потенциал и матричные элементы гамильтониана внутреннего вращения в молекулах в базисе функций Матье // Оптика и спектроскопия. 2015. Т. 119, № 2. С. 199–203.
Turovtsev, V.V., Orlov, Yu.D., Tsirolev, A.N. Potential and matrix elements of the hamiltonian of internal rotation in molecules in the basis set of Mathieu functions // Optics and Spectroscopy. 2015. Vol. 119, No. 2. P. 191–194.
- [6] **Blanch, G.** Numerical evaluation of continued fractions // SIAM Review. 1964. Vol. 6, No. 4. P. 383–421.
- [7] **Туровцев В.В., Белоцерковский А.В., Орлов Ю.Д.** Решение одномерного торсионного уравнения Шрёдингера с периодическим потенциалом общего вида // Оптика и спектроскопия. 2014. Т. 117, № 5. С. 731–733.
Turovtsev, V.V., Belotserkovskii, A.V., Orlov, Yu.D. Solution of a one-dimensional torsion Schrödinger equation with a general periodic potential // Optics and Spectroscopy. 2014. Vol. 117, No. 5. P. 710–712.
- [8] **Белов А.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.** Особенности вычисления функций Матье произвольных порядков // Вестн. ТвГУ. Прикл. математика. 2016. № 4. С. 45–59.
Belov, A.N., Turovtsev, V.V., Orlov, Yu.D. Computation features for Mathieu function of arbitrary orders // Vestn. TvGU. Prikl. Matematika. 2016. No. 4. P. 45–59. (In Russ.)
- [9] **Белов А.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.** Гамильтониан одномерного торсионного уравнения Шрёдингера в комплекснозначном базисе функций Матье // Изв. высших учеб. заведений. Физика. 2017. № 6. С. 7–12.

- Belov, A.N., Turovtsev, V.V., Orlov Yu.D.** Hamiltonian of the one-dimensional torsion Schrödinger equation in a complex-valued basis of the Mathieu function // Russ. Phys. J. 2017. Vol. 60, No. 6. P. 928–934.
- [10] **McLachlan, N.W.** Theory and application of Mathieu functions. 2nd edition. Oxford: Oxford Univ. Press, 1951. 412 p.
- [11] Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и таблицами / Под ред. М. Абрамовица, И. Стиган: Пер. с англ. под ред. В.А. Диткина, Л.Н. Карамзиной. М.: Наука, Гл. редакция физ.-матем. лит-ры, 1979. 832 с.
Handbook of mathematical functions with formulas, graphs and mathematical tables / Ed. by M. Abramowitz, I.A. Stegun. National Bureau of Standards Appl. Math. Ser. 55, Issued June 1964. 740 p.
- [12] **Pople, J.A., Hehre, W.J., Radom, L., von R. Schleyer, P.** Ab-initio molecular orbital theory. New York: Wiley, 1986. 548 p.
- [13] **Dunning Jr., T.H.** Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90, No. 2. P. 1007–1023.
- [14] **Грибов Л.А., Павлючко А.И.** Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука. 1998. 334 с.
Gribov, L.A., Pavlyuchko, A.I. Variational methods for solving the anharmonic problems in the theory of vibrational spectra of molecules. Moscow: Nauka, 1998. 334 p. (In Russ.)
- [15] **Бахвалов Н.С.** Численные методы, М.: Наука, 1975. 632 с.
Bakhvalov, N.S. Numerical methods. Moscow: Nauka, 1975. 632 p. (In Russ.)
- [16] **Белов А.Н., Орлов Ю.Д., Туровцев В.В., Цирулев А.Н.** Поиск собственных значений функций Маттье как часть алгоритма численного расчета спектров внутреннего вращения молекул // Вестн. ТвГУ. Прикл. математика. 2015. № 2. С. 25–34.
Belov, A.N., Orlov, Yu.D., Turovcev, V.V., Tsirulev, A.N. Search for eigenvalues of Mathieu function as a part of the algorithm for numerical calculation of the spectra of molecules internal rotation // Vestn. TvGU. Prikl. Matematika. 2015. No. 2. P. 25–34. (In Russ.)

*Поступила в редакцию 26 марта 2018 г.,
с доработки — 31 августа 2018 г.*

Errors in the numerical solution of the torsion Schrödinger equation with Mathieu functions basis set

BELOV, ALEXANDER N.^{1,*}, TUROVTSEV, VLADIMIR V.², ORLOV, YURIY D.¹

¹Tver State University, Tver, 170100, Russia

²Tver State Medical University, Tver, 170100, Russia

*Corresponding author: Belov, Alexander N., e-mail: Belov.AN@tversu.ru

The dependence for the Hamiltonian matrix elements of the Schrödinger torsion equation on the calculation errors of the Mathieu basis set is considered. The Mathieu functions are represented with continued fractions in this study. The analysis of the Mathieu function approximation algorithm using Fourier series expansion is carried out when the coefficients of the Fourier series are represented by convergent continued fractions.

It is shown that the major contribution to the errors at the Fourier coefficient calculation is made by the error accumulating in the corresponding elements of the continued fraction. Recurrence relations for the absolute and relative errors of the kept elements of the continued fraction and the Fourier expansion coefficients are obtained. It is shown and illustrated by a numerical example that the absolute and relative errors of the Fourier expansion coefficients in the proposed algorithm are negligible. It is noted that the maximum relative errors of continued fraction are in the highest elements of the kept part.

The results of our work are used to estimate the calculation error in the integrals containing Mathieu functions. These integrals constitute the Hamiltonian matrix elements of the Schrödinger torsion equation. We developed an algorithm to estimate of the calculation accuracy of the Hamiltonian matrix elements of the Schrödinger torsion equation in the basis set of Mathieu functions. We provide the example of this algorithm. The results of the work indicate the adequacy and effectiveness at the application of the Mathieu function basis set to the solution of the Schrödinger torsion equation.

Keywords: continued fraction, Mathieu function, Schrödinger equation, internal rotation, computational error.

Cite: Belov, A.N., Turovtsev, V.V., Orlov, Yu.D. Errors in the numerical solution of the torsion Schrödinger equation with Mathieu functions basis set // Computational Technologies. 2019. Vol. 24, No. 3. P. 33–43. (In Russ.) DOI: 10.25743/ICT.2019.24.3.003.

Acknowledgements. This work was executed for state planning task No. 4.6469.2017/8.9.

Received March 26, 2018

Received in revised form August 31, 2018