УДК 517.9, 539.194

Волновая функция в задаче внутреннего вращения в базисе плоских волн и функций Матье

Белов А.Н., Орлов Ю.Д.

Тверской Государственный Университет, phystech\_belov@mail.ru

Тверской Государственный Университет

Рассмотрено численное решение торсионного уравнения Шрёдингера в базисе плоских волн и функций Матье. Показано, что решение в базисе плоских волн содержит нехарактерные для функций Матье гармоники. Обсуждается неустранимое «искажение» и вычислительная ошибка решения в базисе плоских волн.

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

Известно, что ряд конформеров внутреннего вращения, несмотря на одинаковый химический состав, обладают различными физико-химическими свойствами. Трудности экспериментального исследования таких соединений приводят к необходимости математического моделирования. Решение этой задачи как правило реализуется с помощью квантовомеханических расчетов, математически формализованных с помощью торсионного уравнения Шрёдингера [1], записываемого для одномерного случая в виде

, (1)

где  - потенциал вращения,  - структурная функция,  - двугранный угол внутреннего вращения,  - волновая функция.

Решение (1) применяется для конформационного анализа. Например, в случае несимметричного потенциала  получают распределение конформеров внутреннего вращения по потенциальным ямам. Подобные задачи предъявляют особое требование к точности решения (1). Погрешность вычисления значений энергий уровней внутреннего вращения и волновых функций приводит к вычислительной ошибке при определении важных физико-химических величин – энергий переходов, мольных долей, вкладов внутреннего вращения в термодинамические характеристики соединений.

Как правило, решения (1) представляют набором плоских волн

. (2)

Однако, даже для простейших потенциалов  решение в виде (3) имеет неустранимые недостатки. Поясним на примере внутреннего вращения в молекуле метилового спирта. В данном случае структурную функцию *F* можно считать постоянной, а потенциал внутреннего вращения представить в виде [1]

, (3)

где *N=3* для трехкратного барьера. Для основного состояния получаем

. (4)

При получении (4) использовалось 15 базисных функций, что вполне достаточно для достижения вариационного предела [2]. С другой стороны, в рассматриваемом примере торсионное уравнение сводится к уравнению Матье [1] с параметром *q*. Для основного уровня решением является функция Матье *ce0(q, φ)*, разложение которой в тригонометрический ряд содержит лишь чётные гармоники, в отличии от (4). При этом, использование функций Матье [3] повышает точность решения (1). Влияние получаемых «искажений» при наличии нехарактерных для функций Матье гармоник является предметом предстоящих исследований.

Литература

1. Внутреннее вращение молекул / под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1977. – 510 с.
2. A.N. Belov, V.V. Turovtsev, Yu. A. Fedina, Yu.D. Orlov Measure of basis efficiency at solving the Schrödinger torsion equation. Reaching the variational limit // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. V. 1658. Issue 1. art.№.012003
3. А.Н. Белов, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов Особенности вычисления функций Матье произвольных порядков / // Вестник Тверского Государственного Университета. Серия: Прикладная математика. - 2016. - №4. - с. 45-59

The wave function in the problem of internal rotation in the basis of plane waves and Mathieu functions

Tver State University

Key words: internal rotation, Mathieu function, torsion Schrodinger equation

Annotation

The numerical solution of the Schrodinger torsion equation in the basis of plane waves and Mathieu functions is considered. It is shown that the solution in the plane wave basis contains harmonics uncharacteristic for Mathieu functions. The irremediable «distortion» and computational error of the solution in the plane wave basis are discussed.