

KEMS448 Fysikaalisen kemian syventävät työt

Numeerisesta derivoinnista ja integroinnista, 2 op

Toni Kiljunen 2 2008

Tiivistelmä

Työssä tarkastellaan numeerista derivointia di erenssiapproksimaatioilla, numeerista integrointia Newtonin ja Cotesin kvadratuureilla ja di erentiaaliyhtälön ratkaisua Rungen ja Kuttan menetelmillä. Kirjallisuudesta tutustutaan myös

1 Johdanto

Numeerisia ratkaisumenetelmiä käytettäessä on oltava käsitys niiden matemaattisista perusteista sekä niiden soveltuvuudesta ja tarkkuudesta. Tietokoneohjelman on oltava virheetön ja robusti eli kykenevä tunnistamaan tehtävät (singulariteetit), joita se ei osaa ratkaista. Numeerisen menetelmän tulos on yleensä approksimatiivinen ja riippuvainen menetelmä-, pyöristys- ja kertymävirheistä.

Analyttinen derivointi on toimenpiteenä mekaaninen, mutta integrointi ei sitä ole. Numeerinen integrointi on stabiili operaatio, mutta numeerinen derivointi taas ei ole. Numeerisesta derivoinnista tekee hankalan siinä käytettävä erotusosamäärä, koska siinä menetetään merkitseviä numeroita.

Tavalliset differentiaaliyhtälöt (DY) ja DY-systeemit ovat usein käytetty malli fysikaalisia ilmiöitä tutkittaessa. Tässä työssä tarkastellaan alkuarvot tehtävän ratkaisua ensimmäisen kertaluvun DY-systeemille (reaktiodynamiikka, ajasta riippuva Schrödingerin yhtälö). Sovellusosassa sen sijaan ratkaistaan ajasta riippumaton Schrödingerin yhtälö, joka ominaisarvot tehtävänä ratkaistaan matriisin diagonalisointimenetelmällä.

2 Numeerinen derivointi

Olkoon funktion f arvot tunnettu pisteissä x_j , x ja $x+h$. Lasketaan likiarvo $f'(x)$:lle erotusosamäärän avulla, ilman derivaatan analyttistä lauseketta.

$$f'(x) \approx \frac{f(x+h) - f(x)}{h} =: D_+(h); \quad (1)$$

$$f'(x) \approx \frac{f(x) - f(x-h)}{h} =: D_-(h); \quad (2)$$

$$f'(x) \approx \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} =: D_0(h); \quad (3)$$

Vastaavasti voidaan approksimoida korkeampia derivaattoja:

$$f''(x) \approx \frac{f(x+h) - 2f(x) + f(x-h)}{h^2}; \quad (4)$$

Johda $D_0(h)$:sta lauseke myös $(\partial^2 f(\mathbf{x}))$:lle.

Etenevälle derenssiapproksimaatiolle saadaan virhearvio Taylorin kehittelyn avulla:

$$\begin{aligned} e_n(x) &= \frac{f(x+h) - f(x)}{h} - f'(x) \\ &= \frac{f(x) + f'(x)h + \frac{1}{2}f''(\xi)h^2 - f(x)}{h} - f'(x) \\ &= \frac{1}{2}f''(\xi)h + \mathcal{O}(h^2); \end{aligned}$$

missä f'' :a ja \dots :tä ei tunneta, mutta nähdään virheen olevan kertaluokkaa $O(h)$. Keskeisdi erenssille ja toiselle derivaatalle saadaan $O(h^2)$:

$$\begin{aligned} \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} &= f'(x) + b_1 h^2 + b_2 h^4 + b_3 h^6 + \dots \\ &= f'(x) + O(h^2): \end{aligned}$$

Näistä seuraa, että $e_h(x) \neq 0$, kun $h \neq 0$. Käytännössä on kuitenkin huomioitava pyöristysvirheet eli paras $h \neq 0$.

Richardsonin ekstrapolaatiomenetelmässä derivointitarkkuutta voidaan parantaa. Keskeisdi erenssin

$$D_o(h) = f'(x) + b_1 h^2 + O(h^4) \quad (5)$$

kerrointa b_1 ei yleensä tunneta, mutta se ei riipu h :sta. Kaksinkertaistamalla h saadaan

$$D_o(2h) = f'(x) + b_1 (2h)^2 + O(h^4) = f'(x) + 4b_1 h^2 + O(h^4): \quad (6)$$

Eliminoimalla vakio b_1 edellisistä yhtälöistä saadaan

$$D_R(h) := \frac{4}{3}D_o(h) - \frac{1}{3}D_o(2h) = f'(x) + O(h^4): \quad (7)$$

Näin saatiin siis $O(h^4)$ -approksimaatio f' :lle. Prosessia voitaisiin jatkaa edelleen.

Jos funktion f arvo tunnetaan vain ennaltamäärätyissä pisteissä, voidaan derivoida f :ää \mathbb{R} -funktio $[1, 2]$. Tämä tapa sopii erityisesti, kun pisteitä joissa derivaa-tan arvo halutaan on paljon tai pisteistö ei ole tasavälinen.

3 Numeerinen integrointi

Newton Cotes -kaavat perustuvat interpolaatiopolynomeihin. Tarkastellaan integraalin

$$\int_a^b f(x) dx \quad (8)$$

laskemista asettamalla $a = x_0$ ja $h = b - a$. Muuttujanvaihdolla $x = x_0 + th$ saadaan

$$\begin{aligned} \int_a^b f(x) dx &= \int_0^1 f(x_0 + th) h dt \\ &= h \int_0^1 f(x_0 + th) dt \end{aligned}$$

Eli yksinkertaisin tapa approksimoida integraalia on ns. $\int_a^b f(x) dx \approx h \left[f_0 + \frac{1}{2} (f_0 + f_1) \right]$:

$$\begin{aligned} \int_a^b f(x) dx &= h \left[f_0 + \frac{h}{2} f'(x_0 + \frac{h}{2}) \right] \\ &= h \left[f_0 + e[f] \right]; \end{aligned} \quad (11)$$

Samalla tavalla voidaan johtaa monimutkaisempiakin kaavoja. Annettu pisteistö on $x_i = x_0 + h \cdot i$ ($i = 0; 1; \dots; k$), missä $a = x_0$, $b = x_k$ ja $h = (b - a)/k$. Integraalia approksimoidaan nyt enintään k -asteisella (Newtonin) interpolaatiopolynomilla p_k^1

$$\int_a^b p_k(x) dx \quad p_k(x) = f(x_i) =: f_i; \quad i = 0; 1; \dots; k \quad (12)$$

Muuttujanvaihdolla $x = x_0 + sh$ ja kehittämällä p_k etenevien di'erenssien² avulla saadaan³

$$\begin{aligned} \int_a^b p_k(x) dx &= \int_0^k p_k(x_0 + sh) h ds \\ &= h \int_0^k \left[f_0 + \Delta f_0 s + \frac{1}{2!} \Delta^2 f_0 s(s-1) + \dots \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{k!} \Delta^k f_0 s(s-1) \dots (s-k+1) \right] ds \end{aligned} \quad (13)$$

Tämä integraali on helppo laskea ja k :ta muuttamalla saadaan erilaisia ns. Newton Cotes -integraalikaavoja, jotka ovat $\int_a^b f(x) dx \approx h \left[\frac{1}{k} \sum_{i=0}^k f_i \right]$, koska interpolaatiopolynomi interpoloi f :ää välin $[a, b]$ päätepisteissä.

Valitsemalla $k = 1$ saadaan ns. $\int_a^b f(x) dx \approx h \left[\frac{1}{2} (f_0 + f_1) \right]$

$$\begin{aligned} \int_a^b f(x) dx &\dots h \int_0^1 (f_0 + \Delta f_0 s) ds \\ &= h \left[f_0 s + \frac{\Delta f_0}{2} s^2 \right]_0^1 \\ &= \frac{h}{2} (f_0 + f_1); \end{aligned} \quad (14)$$

joka on tarkka, kun $f'' = 0$ eli f on suora. Valinta $k = 2$ tuottaa $\int_a^b f(x) dx \approx \frac{h}{3} (f_0 + 4f_1 + f_2)$

$$\int_a^b f(x) dx \dots \frac{h}{3} (f_0 + 4f_1 + f_2) \quad (15)$$

ja valinta $k = 3$ tuottaa $\int_a^b f(x) dx \approx \frac{3h}{8} (f_0 + 3f_1 + 3f_2 + f_3)$

$$\int_a^b f(x) dx \dots \frac{3h}{8} (f_0 + 3f_1 + 3f_2 + f_3); \quad (16)$$

Molemmat kaavat ovat tarkkoja korkeintaan astetta 3 oleville polynomeille. Menetelmävirheen kertaluokka on $O(h^5)$. Toinen mahdollisuus on interpoloida f :ää vain välin $[a, b]$

¹ Esim. $f_0 = c_0 + c_1 x_0 + c_2 x_0^2 + \dots + c_k x_0^k$, $f_1 = c_0 + c_1 x_1 + c_2 x_1^2 + \dots + c_k x_1^k$, jne.

² Di'erenssi $\Delta^i f_j = f_j - f_{j-1}$, kun $i = 0$ ja $\Delta^i f_j = \Delta^{i-1} f_{j+1} - \Delta^{i-1} f_j$, kun $i > 0$.

³ $p_k(x_0 + sh) = p_{k-1}(x_0 + sh) + \Delta^k f_0 \binom{s}{k}$.

sisäpisteissä $x_i = x_0 + h$ ($i = 0, \dots, k$), missä $x_0 = a + h$, $x_k = b$ ja $h = (b - a)/(k + 1)$. Päätepisteille $x_{-1} = a$ ja $x_{k+1} = b$. Integraalia approksimoidaan nyt Newtonin ja Cotesin kaavalla

$$\int_a^b p_k(x) dx = h \int_{-1}^{k+1} \left[f_0 + \Delta f_0 s + \dots + \frac{1}{k!} \Delta^k f_0 s(s-1) \dots (s-k+1) \right] ds \quad (17)$$

Valitsemalla $k = 0$ saadaan kaava, joka tunnetaan Simpsonin nimellä:

$$\begin{aligned} \int_a^b f(x) dx &= h \int_{-1}^1 f_0 ds + \frac{h^3}{2!} f''(x_0 + h) \int_{-1}^1 s^2 ds \\ &= 2hf_0 + \frac{h^3}{3} f''(x_0 + h); \quad \gg 2] i - 1; 1[; \end{aligned} \quad (18)$$

Matala-asteiset Newton Cotes -kaavat antavat epätarkkoja tuloksia liian pitkille integroimisväleille. Korkea-asteisilla polynomeilla taas on oskillointitaipumus. Integroimisväli jaetaan siksi osaväleihin, joissa integrointi suoritetaan erikseen:

$$\int_a^b f(x) dx = \sum_{i=0}^{n-1} \int_{x_i}^{x_{i+1}} f(x) dx \quad (19)$$

missä väli $[a, b]$ on jaettu n :ään h :n pituiseen osaväliin $[x_i, x_{i+1}]$, joissa $x_i = x_0 + h$ ($i = 0, 1, \dots, n$), $x_0 = a$, $x_n = b$ ja $h = (b - a)/n$. Soveltamalla puolisuunnikkasääntöä jokaiselle osavälille, saadaan $(\gg 2] 0; 1[)$

$$\begin{aligned} \int_a^b f(x) dx &= \frac{h}{2} (f_0 + 2f_1 + 2f_2 + \dots + 2f_{n-1} + f_n) \\ &+ \frac{h^3}{12} [f''(x_0 + h) + f''(x_1 + h) + \dots + f''(x_{n-1} + h)]; \end{aligned} \quad (20)$$

Simpsonin sääntöä sovellettaessa jaetaan väli $[a, b]$ $2n$:ään h :n pituiseen osaväliin $[x_i, x_{i+1}]$, joissa $x_i = x_0 + h$ ($i = 0, 1, \dots, 2n$), $x_0 = a$, $x_{2n} = b$ ja $h = (b - a)/2n$ eli

$$\int_a^b f(x) dx = \int_{x_0}^{x_2} f(x) dx + \int_{x_2}^{x_4} f(x) dx + \dots + \int_{x_{2n-2}}^{x_{2n}} f(x) dx \quad (21)$$

ja saadaan

$$\int_a^b f(x) dx \approx \frac{h}{3} (f_0 + 4f_1 + 2f_2 + 4f_3 + \dots + 2f_{2n-2} + 4f_{2n-1} + f_{2n}); \quad (22)$$

Tehtävä 10: Johda kaava Simpsonin 3/8 -menetelmälle.

Toisin kuin edellä, Gaussin kvadratuureissa $[1, 2, 3]$ ei käytetä tasavälistä, kiinnitettyä pisteistöä vaan integrointipisteet ovat vapaita parametreja (Legendren polynomin nollakohdat), joiden avulla painokertoimet ratkaistaan. Adaptiiviset integrointialgoritmit käyttävät yhtä tai useampaa alkeellista kvadratuuria ja määräävät automaattisesti osavälien pituudet siten, että tietty tarkkuusvaatimus toteutuu. Erilaisia askelpituuksia käytetään alueen eri osissa: pitkää askelta kun funktio on tasainen ja lyhyempää muualla. Moniulotteisessa integroinnissa tulointegraalien laskentatyö kasvaa nopeasti. Täysin erilainen lähestymistapa on Monte Carlo -menetelmä, joka perustuu satunnaislukugeneraattorin käyttöön ja soveltuu, kun avaruuden dimensio on iso.

4 Differentiaaliyhtälöistä

Tarkastellaan alkuarvotehtävää ensimmäisen kertaluvun DY-systeemille:

$$\begin{aligned} & \dot{y}(t) = f(t; y(t)) \\ & y(t_0) = y^{(0)}; \end{aligned} \quad (23)$$

missä t on riippumaton muuttuja ja $y = (y_1; y_2; \dots; y_m)^T$ eli komponenttimuodossa

$$\begin{aligned} & \dot{y}_1(t) = f_1(t; y_1; \dots; y_m) \\ & \dot{y}_2(t) = f_2(t; y_1; \dots; y_m) \\ & \vdots \\ & \dot{y}_m(t) = f_m(t; y_1; \dots; y_m); \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} & y_1(t_0) = y_1^{(0)} \\ & \vdots \\ & y_m(t_0) = y_m^{(0)}; \end{aligned}$$

tapaukselle
 $\frac{dy}{dt} = Ay$

5 Työn suoritus

Kirjallisuus. Raportissa selvitetään [1, 2] mitä ovat Gaussin eliminointimenetelmä, LU-hajotelma ja tuenta, positiivide niitit yhtälöryhmät ja Choleskyn menetelmä sekä iteratiiviset yhtälöryhmien ratkaisumenetelmät. Vastataan kysymykseen: Mitä tarkoitetaan numeerisella interpoloinnilla?

Derivointi. Kun $f(x) = \ln(x)$, lasketaan likiarvo $f'(2)$:lle käyttäen yksinkertaista tarkkuutta (32-bittinen liukulukuesitys, lukujen suuruusluokka 10^{-38} 10^{38} , n. seitsemän merkitsevän numeron tarkkuus) eri h :n arvoilla (0.2, 0.1, 0.05, 0.01, 0.001, 0.0001). Taulukoidaan $D_+(h)$, $D_i(h)$, $D_0(h)$ ja $D_R(h)$ sekä $f'(2)$. Verrataan vielä kaksinkertaisen tarkkuuden (64 bittiä, double precision) $D_+(h)$ ja $f'(2)$ tuloksiin h :n arvoilla 0.2, 0.1 ja 0.05.

Integrointi. Lasketaan integraali $\int_0^{\pi/4} \sin x \, dx$ puolisuunnikas- ja Simpsonin säännöillä n :n arvoilla 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 ja 128, joille taulukoidaan tulos sekä absoluuttiset virheet.

Diferentiaaliyhtälö. Ratkaistaan alkuarvotettava

$$\begin{aligned} & y''(t) = -y(t)^2 \\ & y(0) = 1 \end{aligned}$$

numeerisesti (taskulaskimella) ensimmäisen ja toisen kertaluvun Taylor-menetelmillä välillä $[0,1]$ käyttäen askelpituutta $h = 1/10$. Verrataan tuloksia analyyttiseen laskuun sekä Runge Kutta -koodilla saatuun.

Jodin elektroni-vibraatiospektri. Kun ratkaisut edellisiin tehtäviin on tarkistutettu, assistentilta saa Matlab-koodin, jolla ratkaistaan jodimolekyylille Schrödingerin yhtälö

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2 \psi(r)}{dr^2} + V(r) \psi(r) = E \psi(r);$$

missä $V(r) = D_e(1 - e^{-a(r-r_e)})^2$ ja redusoitu massa $I = m_1 r_1^2 = 2$. Atomyksiköissä $\hbar = 1$, $u = 1822.8885$, $a_0 = 52.9177249$ pm ja $E_h = 27.2113957$ eV. Jodin perustilalle $X^1\Sigma_g^+$ käytetään [4] $r_e = 2.666$ Å, $D_e = 12244$ cm² ja $a = 1.970$ Å⁻¹ ($\omega_e = 213.36$ cm⁻¹, $\omega_e x_e = 0.14$ cm⁻¹). Viritystilalle $B^3\Pi_g^-$ (3:d50-7.211.95 3:d50-7.2.5 T2:d 1,

