

Конечно-разностные матричные методы.  
Расчет колебательно-вращательных уровней в  
двухатомной молекуле.  
Сравнение классической и квантовой  
статистических сумм.

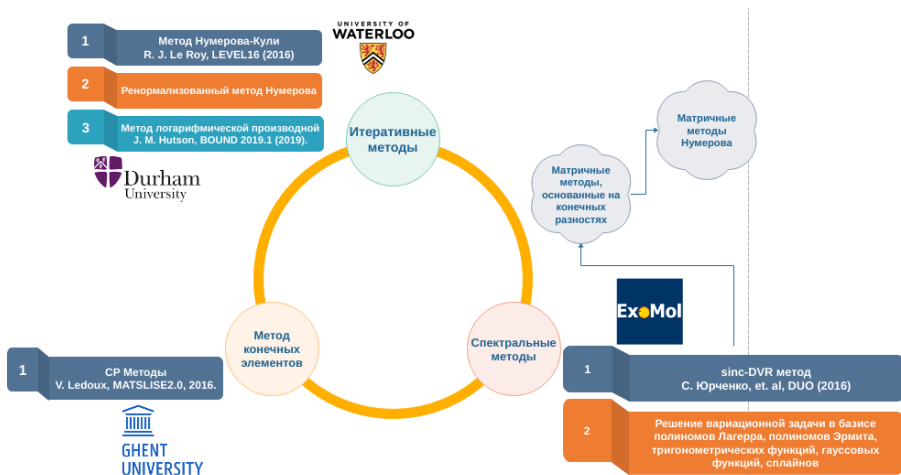
Финенко Артем

19 марта 2019 г.

# Структура доклада

- Основные подходы к нахождению колебательно-вращательных уровней в двухатомной молекуле
- Метод Нумерова и его матричный аналог
- Метод Нумерова и трехточечная формула. Аналитические результаты
- Обобщенный матричный метод Нумерова
- Экстраполяция Ричардсона для собственных значений
- Альтернативный способ получения матричных задач.
- Расчет колебательно-вращательных уровней в потенциале Морзе. Сравнение с BOUND.
- Расчет статистических сумм

# Основные подходы к одномерному уравнению Шредингера



# Метод Нумерова и его матричный аналог

Метод Нумерова – численный метод, позволяющий решать дифференциальные уравнения второго порядка<sup>а</sup>

$$\psi^{(2)}(x) = f(x)\psi(x), \quad f(x) = -\frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)], \quad \psi^{(n)}(x) = \frac{d^n}{dx^n} \psi(x). \quad (1)$$

Используя Тейлоровское разложение для волновой функции

$$\psi(x \pm h) = \psi(x) \pm h\psi^{(1)}(x) + \frac{1}{2!}h^2\psi^{(2)}(x) \pm \frac{1}{3!}h^3\psi^{(3)}(x) + \frac{1}{4!}h^4\psi^{(4)}(x) + O(h^5),$$

получим выражение для второй производной  $\psi^{(2)}(x)$  с точностью до  $O(h^4)$

$$\psi^{(2)}(x) = \frac{\psi(x+h) + \psi(x-h) - 2\psi(x)}{h^2} - \frac{1}{12}h^2\psi^{(4)}(x) + O(h^4). \quad (2)$$

---

<sup>а</sup>Метод Нумерова допускает ненулевой свободный член в ДУ

# Метод Нумерова и его матричный аналог

Используем это выражение для получения четвертой производной  $\psi^{(4)}(x)$  с точностью до  $O(h^2)$

$$\begin{aligned}\psi^{(4)}(x) &= \frac{d^2}{dx^2} \psi^{(2)}(x) = \frac{d^2}{dx^2} [f(x)\psi(x)] = \\ &= \frac{f(x+h)\psi(x+h) + f(x-h)\psi(x-h) - 2f(x)\psi(x)}{h^2} + O(h^2).\end{aligned}\quad (3)$$

Подставляем в выражение для второй производной (суммарный порядок остается  $O(h^4)$ )

$$\begin{aligned}f(x)\psi(x) &= \frac{\psi(x+h) + \psi(x-h) - 2\psi(x)}{h^2} - \\ &- \frac{f(x+h)\psi(x+h) + f(x-h)\psi(x-h) - 2f(x)\psi(x)}{12} + O(h^4).\end{aligned}\quad (4)$$

# Метод Нумерова и его матричный аналог

При пропагировании на сетке используют вспомогательную функцию

$$\omega(x) = \left(1 - \frac{h^2}{12}\right) \psi(x) \quad (5)$$

$$\omega(x+h) = 2\omega(x) - \omega(x-h) + h^2 f(x) \psi(x). \quad (6)$$

Вводя обозначения

$$V_{i-1} \equiv V(x-h), \quad V_i \equiv V(x), \quad V_{i+1} \equiv V(x+h) \quad (7)$$

$$\psi_{i-1} \equiv \psi(x-h), \quad \psi_i \equiv \psi(x), \quad \psi_{i+1} \equiv \psi(x+h), \quad (8)$$

получаем следующее выражение, удобное для матричной техники

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\psi_{i+1} + \psi_{i-1} - 2\psi_i}{h^2} + \frac{V_{i+1}\psi_{i+1} + V_{i-1}\psi_{i-1} + 10V_i\psi_i}{12} = E \frac{\psi_{i-1} + 10\psi_i + \psi_{i+1}}{12}.$$

# Метод Нумерова и его матричный аналог

Матричная формулировка метода Нумерова

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \mathbb{A} \psi + \mathbb{B} \mathbb{V} \psi = E \mathbb{B} \psi, \quad \psi(a) = 0, \psi(b) = 0 \quad (9)$$

$$a = x_0 < x_1 < \dots < x_{n-1} < x_n = b, \quad h = \frac{b-a}{n} \quad (10)$$

$$\psi = [\psi_i, i = 1 \dots n-1]^\top, \quad \mathbb{V} = \text{diag} \{V_i, i = 1 \dots n-1\} \quad (11)$$

$$\mathbb{A} = \frac{1}{h^2} \begin{bmatrix} -2 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & -2 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & -2 & 1 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & -2 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}, \quad \mathbb{B} = \frac{1}{12} \begin{bmatrix} 10 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & 10 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 10 & 1 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & 10 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (12)$$

$$\mathbb{H} \psi = E \psi, \quad \mathbb{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \mathbb{B}^{-1} \mathbb{A} + \mathbb{V} \quad (13)$$

## Трехточечная оценка второй производной

Использование трехточечной формулы для оценки второй производной  $\psi^{(2)}(x)$  приводит к матричной задаче, похожей на Нумеровскую<sup>a</sup>

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi^{(2)}(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x), \quad (14)$$

$$\psi^{(2)}(x) = \frac{\psi(x+h) + \psi(x-h) - 2\psi(x)}{h^2} + O(h^2) \quad (15)$$

$$\mathbb{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\mathbb{A} + \mathbb{V} \quad (16)$$

$$\mathbb{A} = \frac{1}{h^2} \begin{bmatrix} -2 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & -2 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & -2 & 1 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (17)$$

<sup>a</sup>D Goorvitch и DC Galant. «Schrödinger's radial equation: solution by extrapolation». B: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 47.5 (1992), с. 391–399.



## Трехточечная оценка и метод Нумерова

Набор собственных значений  $\{\lambda_k\}_{k=1}^n$  мы приближаем набором собственных значений  $\{\lambda_k^{(N)}\}_{k=1}^n$  матрицы  $\mathbb{H}$  размерности  $N$ .

Если потенциальная энергия  $V \in C^{(2)}[a, b]$ , то разница между приближенным  $k$ -ым собственным значением по матричной трехточечной формуле и его точным значением ведет себя как  $|\lambda_k - \lambda_k^{(N)}| = O(k^4 h^2)^a$ . При  $V \equiv 0$ :

$$|\lambda_k - \lambda_k^{(N)}| = k^2 - \frac{4}{h^2} \sin^2 \left( \frac{kh}{2} \right) = -\frac{1}{12} h^2 k^4 + \frac{1}{360} h^4 k^6 + O(h^6 k^8) \quad (18)$$

Если потенциальная энергия  $V \in C^{(4)}[a, b]$ , то та же разница для матричного метода Нумерова ведет себя как  $|\lambda_k - \lambda_k^{(N)}| = O(h^4)^b$ .

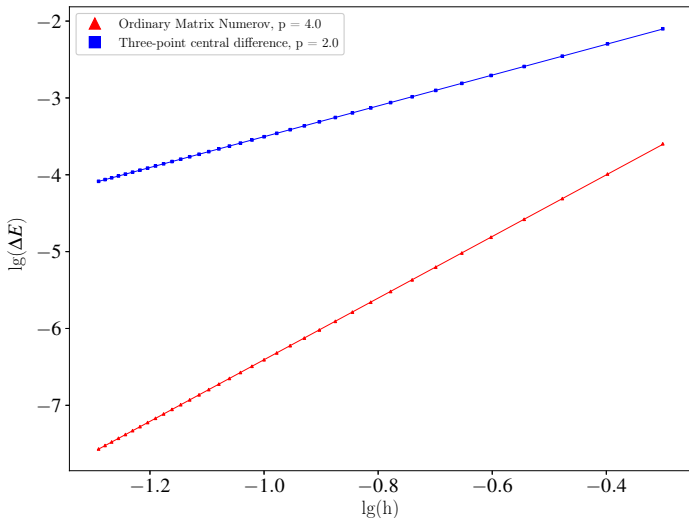
---

<sup>a</sup>John W Paine, Frank R de Hoog и Robert S Anderssen. «On the correction of finite difference eigenvalue approximations for Sturm-Liouville problems». В: *Computing* 26.2 (1981), с. 123—139.

<sup>b</sup>AL Andrew. «The accuracy of Numerov's method for eigenvalues». В: *BIT Numerical Mathematics* 26.2 (1986), с. 251—253, MM Chawla и CP Katti. «On Noumerov's method for computing eigenvalues». В: *BIT Numerical Mathematics* 20.1 (1980), с. 107—109.

# Трёхточечная оценка и метод Нумерова

Гармонический осциллятор, нулевой уровень, аппроксимация порядка по шагу  $h$ ,  $N = 40 - 400$



# Обобщенный метод Нумерова<sup>1</sup>

Для получения метода порядка  $N = 2r + 2$ , выразим вторую производную  $\psi^{(2)}(x)$  с точностью до порядка  $N + 2$

$$\psi(x+h) + \psi(x-h) = 2\psi(x) + \sum_{k=1}^{r+1} \frac{2h^{2k}}{(2k)!} \psi^{(2k)}(x) + O(h^{2r+4}), \quad (19)$$

$$\psi^{(2)}(x) = \frac{\psi(x+h) + \psi(x-h) - 2\psi(x)}{h^2} - \sum_{k=0}^{r-1} \frac{2h^{2k+2}}{(2k+4)!} \psi^{(2k+4)}(x) + O(h^{2r+2}).$$

Неизвестными являются производные  $\{\psi^{(2k+4)}(x), k = 0 \dots r-1\}$ , которые мы найдем из системы линейных уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\psi(x+h) + \psi(x-h) - 2\psi(x)}{2} = \sum_{k=1}^r \frac{h^{2k}}{(2k)!} \psi^{(2k)}(x) + O(h^{2r+2}) \\ \dots \\ \frac{\psi(x+r \cdot h) + \psi(x-r \cdot h) - 2\psi(x)}{2} = \sum_{k=1}^r \frac{(r \cdot h)^{2k}}{(2k)!} \psi^{(2k)}(x) + O(h^{2r+2}) \end{array} \right. \quad (20)$$

<sup>1</sup>Dongjiao Tang ,et al. B: Master's thesis, National University of Singapore (2014).

## Обобщенный метод Нумерова

В результате решения линейной системы получаем наборы коэффициентов  $\{c_i\}_{i=1}^r$ ,  $\{k_i\}_{i=1}^r$ , позволяющие получить выражения

$$\psi^{(2)}(x) = \frac{1}{h^2} \sum_{i=-r}^r c_i \psi_i - \frac{2h^{2r}}{(2r+2)!} \psi^{(2r+2)}(x) + O(h^{2r+2}) \quad (21)$$

$$\psi^{(2r)}(x) = \frac{1}{h^{2r}} \sum_{i=-r}^r k_i \psi_i \quad (22)$$

Воспользуемся приемом из стандартного метода Нумерова для нахождения  $\psi^{(2r+2)}(x)$

$$\psi^{(2r+2)}(x) = \frac{d^r}{dx^r} (f(x)\psi(x)) = \frac{1}{h^{2r}} \sum_{i=-r}^r k_i f_i \psi_i. \quad (23)$$

Собирая полученные выражения, получаем уравнения обобщенного метода Нумерова

$$\frac{1}{h^2} \sum_{i=-r}^r c_i \psi_i = f_i \psi_i + \sum_{i=-r}^r \frac{2}{(2r+2)!} k_i f_i \psi_i. \quad (24)$$

# Обобщенный метод Нумерова

Пример. Порядок  $N = 8$ , ( $r = 3$ ).

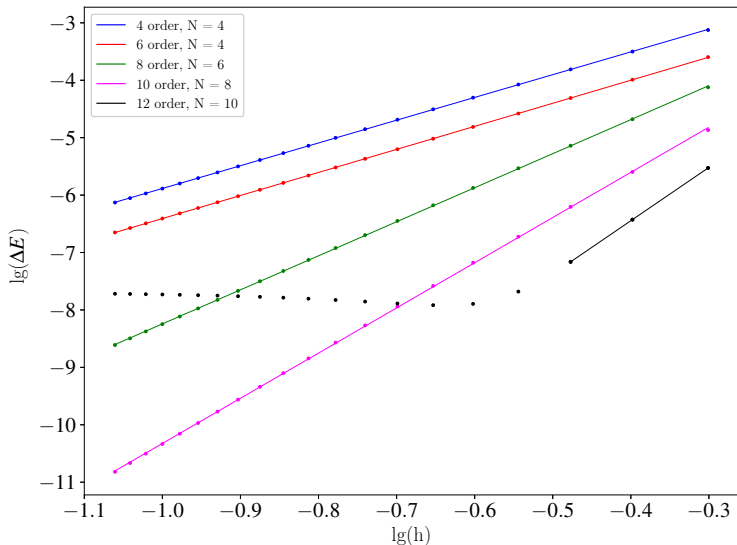
$$\mathbb{H}\psi = E\psi, \quad \mathbb{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\mathbb{B}^{-1}\mathbb{A} + \mathbb{V} \quad (25)$$

$$\mathbb{A} = \frac{1}{180\hbar^2} \begin{bmatrix} 490 & 270 & -27 & 2 & 0 & \dots \\ 270 & 490 & 270 & -27 & 2 & \dots \\ -27 & 270 & 490 & 270 & -27 & \dots \\ 2 & -27 & 270 & 490 & 270 & \dots \\ 0 & 2 & -27 & 270 & 490 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}, \quad (26)$$

$$\mathbb{B} = \frac{1}{20160} \begin{bmatrix} 20140 & 15 & -6 & 1 & 0 & \dots \\ 15 & 20140 & 15 & -6 & 1 & \dots \\ -6 & 15 & 20140 & 15 & -6 & \dots \\ 1 & -6 & 15 & 20140 & 15 & \dots \\ 0 & 1 & -6 & 15 & 20140 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (27)$$

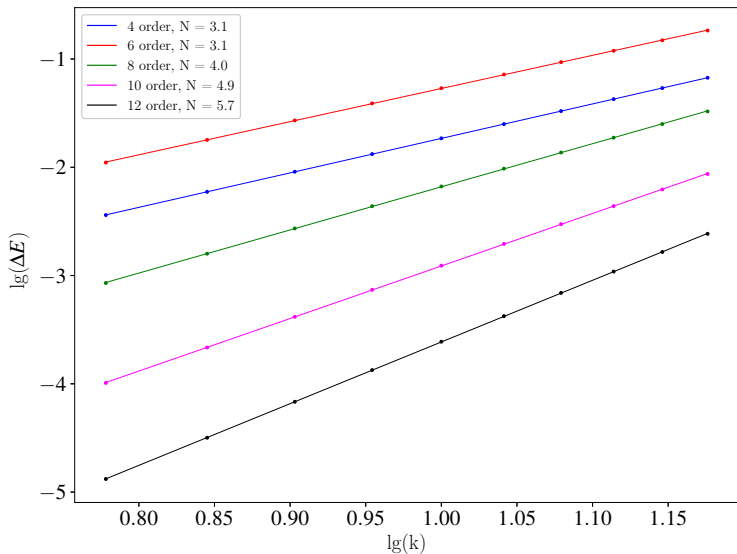
# Асимптотика по размеру шага

Гармонический осциллятор, нулевое состояние,  $N = 40 - 400$



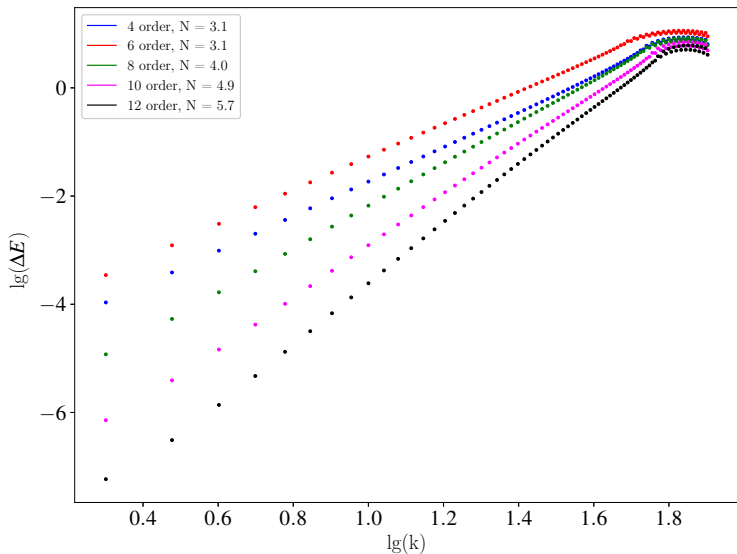
# Асимптотика по номеру состояния

Гармонический осциллятор,  $n = 400$



# Асимптотика по номеру состояния

Гармонический осциллятор,  $n = 400$





## Экстраполяция по Ричардсону

«Базельская задача»

$$\frac{\pi^2}{6} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2}, \quad S_N = \sum_{k=1}^N \frac{1}{k^2} \quad (28)$$

Предположим следующее асимптотическое для частичных сумм ряда

$$S_N \sim S + \frac{a}{N} + \frac{b}{N^2} + \frac{c}{N^3} + O(N^{-4}) \quad (29)$$

Рассмотрим асимптотическое разложение для двух последовательных частичных сумм

$$S_N \sim S + \frac{a}{N} + \frac{b}{N^2} + O(N^{-3}) \quad (30)$$

$$S_{N+1} \sim S + \frac{a}{N+1} + \frac{b}{(N+1)^2} + O(N^{-3}) \quad (31)$$

Скомбинируем выражения, чтобы избавиться от линейного члена по  $1/N$

$$R_1 \equiv (N+1)S_{N+1} - NS_N \sim S - \frac{b}{N(N+1)} + O(N^{-2}) \sim S + O(N^{-2}) \quad (32)$$

# Экстраполяция по Ричардсону

«Базельская задача»

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} = \frac{\pi^2}{6} \approx 1.644934066848$$

$N$	$10^3$	$10^4$	$10^5$	$10^6$
$S_N$	1.643934566682	1.644834071848	1.644924066898	1.644933066849
$R_1 \equiv (N+1)S_{N+1} - NS_N, \quad R_2 \equiv \frac{1}{2} [(N+2)^2 S_{N+2} - 2(N+1)^2 S_{N+1} + N^2 S_N]$				
$N$	$S_N$	$R_2$	$R_4$	$R_6$
1	1.000000000000	1.625000000000	1.644965277778	1.644935185185
5	1.463611111111	1.644166666667	1.644935811130	1.644934060147
10	1.549767731167	1.644809053481	1.644934195433	1.644934066526
15	1.580440283445	1.644893408445	1.644934089858	1.644934066812
20	1.596163243913	1.644916078380	1.644934073240	1.644934066841
25	1.605723403591	1.644924587023	1.644934069153	1.644934066845

## Экстраполяция собственных значений

Рассмотрим асимптотическое разложение  $j$ -ого собственного значения по длине шага  $h$

$$E_j(h) \sim E_j + k_0 h^N + k_1 h^{N+2} + O(h^{N+4}) \quad (33)$$

Используем последовательное уменьшение шага, чтобы избавиться от ведущих членов в этом разложении

$$\bar{E}_j^1(h) \sim E_j + \tilde{k}_1 h^{N+2} + O(h^{N+4}), \quad (34)$$

$$\bar{E}_j^2(h) \sim E_j + O(h^{N+4}), \quad (35)$$

где

$$\bar{E}_j^1 = \frac{2^N E_j(\frac{h}{2}) - E_j(h)}{2^N - 1}, \quad \bar{E}_j^2 = E_j(\frac{h}{4}) + \frac{(5 \cdot 2^N - 1)E_j(\frac{h}{4}) - 5 \cdot 2^N E_j(\frac{h}{2}) + E_j(h)}{(2^{N+2} - 1) \cdot (2^N - 1)}$$

# Экстраполяция по Ричардсону

Частица в потенциальном ящике

$$-\psi^{(2)} + Ey = 0, \quad y(0) = 0, \quad y(\pi) = 0. \quad (36)$$

Таблица: Матричный метод Нумерова 4-го порядка,  $h \approx 0.0785$ ,  $n = 40$

$E_j$	$\Delta E_j(h)$	$\Delta E_j(h/2)$	$\Delta E_j(h/4)$	$\Delta \bar{E}_j^1$	$\Delta \bar{E}_j^2$
1	1.586e-7	9.910e-9	6.187e-10	6.837e-13	6.632e-13
4	1.016e-5	6.343e-7	3.964e-8	7.529e-12	2.163e-13
9	1.158e-4	7.228e-6	4.515e-7	1.988e-10	8.669e-13
16	6.519e-4	4.063e-5	2.537e-6	1.983e-9	1.380e-11
25	2.492e-3	1.551e-4	9.680e-6	1.180e-8	1.244e-10

## Подход с центральным разностным оператором<sup>2</sup>

$$f(x_0 + (n+1)h) = \left(1 + h \frac{d}{dx} + \frac{h^2}{2!} \frac{d^2}{dx^2} + \dots\right) f(x_0 + nh), \quad (37)$$

$$f_{n+1} = \hat{T} f_n, \quad \hat{T} = \exp(h\hat{D}), \quad (38)$$

где  $\hat{D} = \frac{d}{dx}$ . Рассмотрим центральный разностный оператор и выразим его через оператор дифференцирования

$$\hat{\delta} f_n = f(x_0 + nh + h/2) - f(x_0 + nh - h/2), \quad (39)$$

$$\hat{\delta} = \exp\left(\frac{1}{2}h\hat{D}\right) - \exp\left(-\frac{1}{2}h\hat{D}\right) = 2 \sinh\left(\frac{1}{2}h\hat{D}\right). \quad (40)$$

Обращая уравнение, получаем выражение для оператора  $\hat{D}$

$$\hat{D} = \frac{2}{h} \sinh^{-1}\left(\frac{\hat{\delta}}{2}\right) \quad (41)$$

<sup>2</sup>R Guardiola и J Ros. «On the numerical integration of the Schrödinger equation in the finite-difference schemes». В: *Journal of Computational Physics* 45:3 (1982), с. 374–389. 21/32

## Подход с центральным разностным оператором

Разложение в ряд этого операторного соотношения содержит только четные степени  $\hat{\delta}$

$$h^2 \hat{D}^2 = \hat{\delta}^2 \left( 1 - \frac{1}{12} \hat{\delta}^2 + \frac{1}{90} \hat{\delta}^4 - \frac{1}{560} \hat{\delta}^6 + \frac{1}{3150} \hat{\delta}^8 + O(\hat{\delta}^{10}) \right) \quad (42)$$

Это разложение может быть использовано в качестве генератора конечно-разностных схем.

### Паде аппроксиманты

$$h^2 \hat{D}^2[1/0] = \hat{\delta}^2 + O(h^4) \quad (43)$$

$$h^2 \hat{D}^2[2/0] = \hat{\delta}^2 \left( 1 - \frac{1}{12} \hat{\delta}^2 \right) + O(h^6) \quad (44)$$

$$h^2 \hat{D}^2[1/1] = \frac{\hat{\delta}^2}{1 + \frac{1}{12} \hat{\delta}^2} + O(h^6) \quad (45)$$

$$h^2 \hat{D}^2[3/0] = \hat{\delta}^2 \left( 1 - \frac{1}{12} \hat{\delta}^2 + \frac{1}{90} \hat{\delta}^4 \right) + O(h^8) \quad (46)$$

# Диагональные элементы Паде таблицы<sup>3</sup>

## Расширенные методы Нумерова

$$h^2 \hat{D}^2[1/1] = \frac{\hat{\delta}^2}{1 + \frac{1}{12}\hat{\delta}^2} + O(h^6) \quad (47)$$

$$h^2 \hat{D}^2[2/2] = \frac{\frac{31}{252}\hat{\delta}^4 + \hat{\delta}^2}{1 + \frac{13}{63}\hat{\delta}^2 + \frac{23}{3780}\hat{\delta}^4} + O(h^{10}) \quad (48)$$

$$h^2 \hat{D}^2[3/3] = \frac{\frac{7069}{625680}\hat{\delta}^6 + \frac{1289}{5214}\hat{\delta}^4 + \hat{\delta}^2}{1 + \frac{1149}{3476}\hat{\delta}^2 + \frac{619}{1459920}\hat{\delta}^4} + O(h^{14}) \quad (49)$$

$$h^2 \hat{D}^2[N/M] \sim O(h^{2(N+M+1)}) \quad (50)$$

<sup>3</sup>Edward A Burke. «Extended Numerov method for the numerical solution of the Hartree–Fock equations». B: *Journal of Mathematical Physics* 21.6 (1980), с. 1366–1369, Veerle Fack и G Vanden Berghe. «(Extended) Numerov method for computing eigenvalues of specific Schrodinger equations». B: *Journal of Physics A: Mathematical and General* 20.13 (1987), с. 4153.

## Матричная задача и граничные условия

$$\hat{\delta}^2 = \begin{bmatrix} -2 & 1 & & & \\ 1 & -2 & 1 & & \\ & 1 & -2 & 1 & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots \\ & & & 1 & -2 & 1 \\ & & & & 1 & -2 \end{bmatrix}, \quad \hat{\delta}^4 = \begin{bmatrix} 5 & -4 & 1 & & & \\ -4 & 6 & -4 & 1 & & \\ 1 & -4 & 6 & -4 & 1 & \\ & 1 & -4 & 6 & -4 & 1 \\ & & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix}$$

Рассмотрим центральную разностную оценку четвертого порядка в точке  $x = h$  ( $f_0 = 0$ )

$$\delta^4 f_1 = f_{-1} - 4f_0 + 6f_1 - 4f_2 + f_3, \quad (51)$$

Сравнивая с коэффициентами в матрице, получаем

$$f_{-1} = -f_1. \quad (52)$$

Обобщая, получаем антисимметричные соотношения вокруг граничных точек

$$f_{-p} = -f_p, \quad f_{N+p} = -f_{N-p}. \quad (53)$$



# Многоточечные оценки и обобщенный метод Нумерова

Матрицы 7-точечной оценки (аппроксиманты Паде [3/0])

$$\mathbb{A}[3/0] = \frac{1}{180h^2} \begin{bmatrix} -463 & 268 & -27 & 2 & & & & \\ 268 & -490 & 270 & -27 & 2 & & & \\ -27 & 270 & -490 & 270 & -27 & 2 & & \\ 2 & -27 & 270 & -490 & 270 & -27 & 2 & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix}, \quad (54)$$

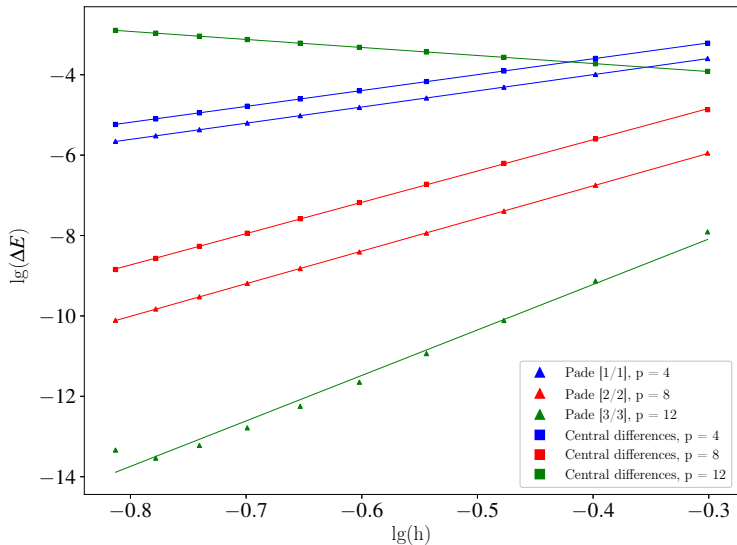
$$\mathbb{B}[3/0] = E^{N \times N} \quad (55)$$

Матрица обобщенного метода Нумерова порядка  $N = 8$

$$\mathbb{A}^{GMN} = \frac{1}{180h^2} \begin{bmatrix} -490 & 270 & -27 & 2 & & & & \\ 270 & -490 & 270 & -27 & 2 & & & \\ -27 & 270 & -490 & 270 & -27 & 2 & & \\ 2 & -27 & 270 & -490 & 270 & -27 & 2 & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix} \quad (56)$$

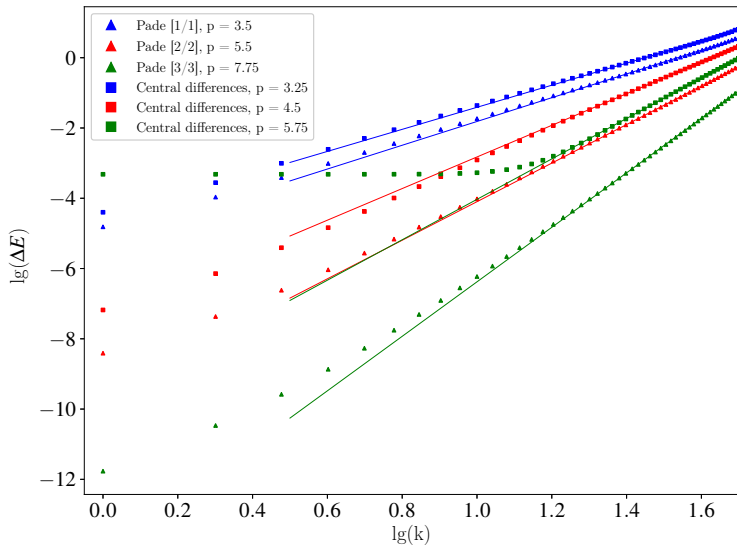
# Паде аппроксиманты и многоточечные оценки

Гармонический осциллятор, нулевое состояние,  $N = 40 - 400$



# Паде аппроксиманты и многоточечные оценки

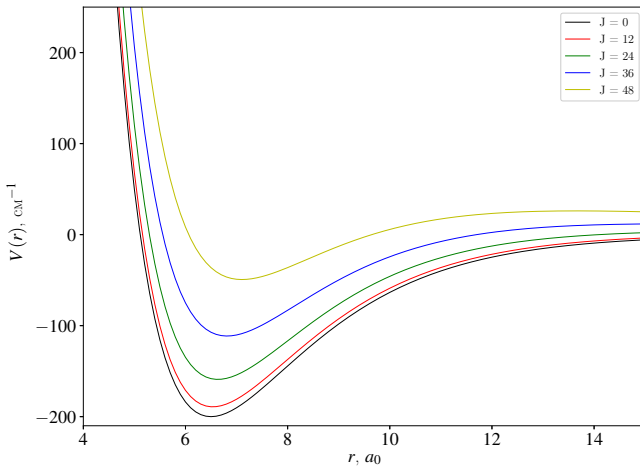
Гармонический осциллятор,  $N = 400$



## Колебательно-вращательная задача

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{J(J+1)}{2\mu R^2} + V(R) \right] \psi_{\text{vib}} = E_{\text{vib}} \psi_{\text{vib}}, \quad (57)$$

$$V(R) = D_e (1 - \exp(-a(R - R_e)))^2 \quad (58)$$



# Колебательные уровни в потенциале Морзе

Таблица: Метод Паде [3/3],  $J = 0$ ,  $h = 0.25$ ,  $x_0 = 4.0a_0$ ,  $x_N = 40.0a_0$

Exact	$\bar{E}_n^{(2)}$	BOUND	$\Delta E_n$	$\Delta \bar{E}_n^{(2)}$
-188.05704228	-188.05704228	-188.057042	1.847e-12	1.847e-12
-165.27406801	-165.27406801	-165.274068	2.245e-12	2.018e-12
-143.96168198	-143.96168198	-143.961682	2.672e-12	3.780e-12
-124.11988418	-124.11988418	-124.119884	4.533e-12	9.948e-14
-105.74867462	-105.74867462	-105.748674	1.228e-11	7.816e-13
-88.84805329	-88.84805329	-88.8480533	2.612e-11	7.816e-13
-73.41802020	-73.41802020	-73.4180202	4.893e-11	3.268e-13
-59.45857534	-59.45857534	-59.4585753	8.286e-11	1.471e-12
-46.96971872	-46.96971872	-46.9697187	1.231e-10	1.727e-12
-35.95145033	-35.95145033	-35.9514503	1.632e-10	6.395e-14
-26.40377018	-26.40377018	-26.4037702	1.984e-10	8.775e-13
-18.32667827	-18.32667827	-18.3266782	2.171e-10	4.338e-12
-11.72017459	-11.72017459	-11.7201746	2.152e-10	7.148e-12
-6.58425914	-6.58425914	-6.58425915	1.901e-10	8.080e-12
-2.91893193	-2.91893193	-2.91893193	1.416e-10	7.269e-12
-0.72419296	-0.72419296	-0.72419296	6.535e-10	7.332e-10

# Колебательно-вращательные уровни в потенциале Морзе

Таблица: Метод Паде [3/3],  $J = 5$ ,  $h = 0.25$ ,  $x_0 = 4.0a_0$ ,  $x_N = 40.0a_0$

$\bar{E}_n^{(2)}$	BOUND	$ E_n - \bar{E}_n^{(2)} $
-186.01139971	-186.0113997	2.842e-14
-163.31089584	-163.3108959	1.990e-13
-142.08261657	-142.0826166	1.080e-12
-122.32674155	-122.3267416	3.922e-12
-104.04348535	-104.0434854	1.089e-11
-87.23310751	-87.23310753	2.458e-11
-71.89592673	-71.89592674	4.704e-11
-58.03234134	-58.03234136	7.856e-11
-45.64286031	-45.64286033	1.168e-10
-34.72815189	-34.72815190	1.565e-10
-25.28912465	-25.28912467	1.902e-10
-17.32707277	-17.32707278	2.100e-10
-10.84396298	-10.84396300	2.091e-10
-5.84308905	-5.843089058	1.836e-10
-2.33094799	-2.330948001	1.339e-10
-0.32590561	-0.3259056933	6.383e-11

# Расчет статистических сумм

## Классическая статсумма

$$Q_{\text{rovib}}^{\text{class}}(T) = 4\pi \left( \frac{2\pi\mu kT}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\gamma\left(\frac{3}{2}, -\frac{U}{kT}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) R^2 dR \quad (59)$$

## Квантовая статсумм

$$Q_{\text{rovib}}^{\text{q}}(T) = \sum_j (2J + 1) \exp\left(-\frac{chE_j}{kT}\right) \quad (60)$$

## Отношение статистических сумм

