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

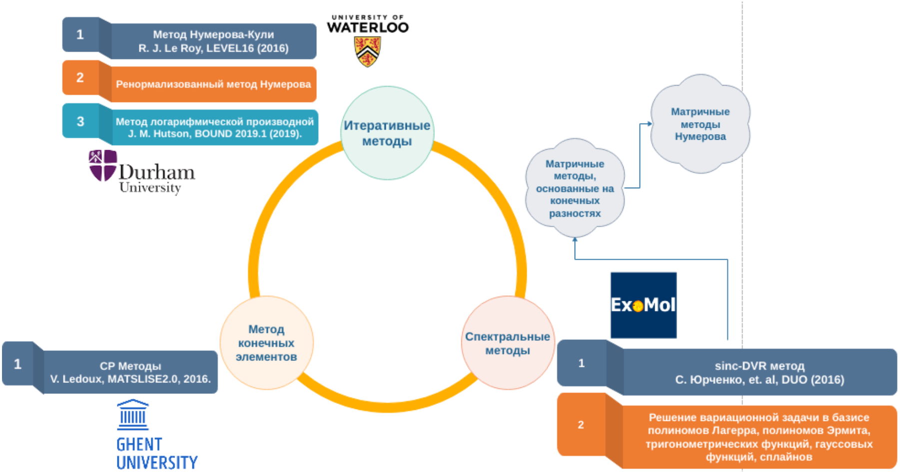
Финенко Артем

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[a]

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

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 $O(h^4)$

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

[a] Метод Нумерова допускает ненулевой свободный член в ДУ

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

$$\psi^{(4)}(x) = \frac{d^2}{dx^2}\psi^{(2)}(x) = \frac{d^2}{dx^2}\left[f(x)\psi(x)\right] =$$
$$= \frac{f(x+h)\psi(x+h) + f(x-h)\psi(x-h) - 2f(x)\psi(x)}{h^2} + O(h^2). \qquad (3)$$

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

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

# Метод Нумерова и его матричный аналог

При пропагировании на сетке используют вспомогательную функцию

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

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

Вводя обозначения

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

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

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

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

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

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

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

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

# Трехточечная оценка второй производной

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

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

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

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

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

[a] D Goorvitch и DC Galant. «Schrödinger's radial equation: solution by extrapolation». В: *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 $\left\{\lambda_k^{(N)}\right\}_{k=1}^n$ 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 $V \equiv 0$:

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

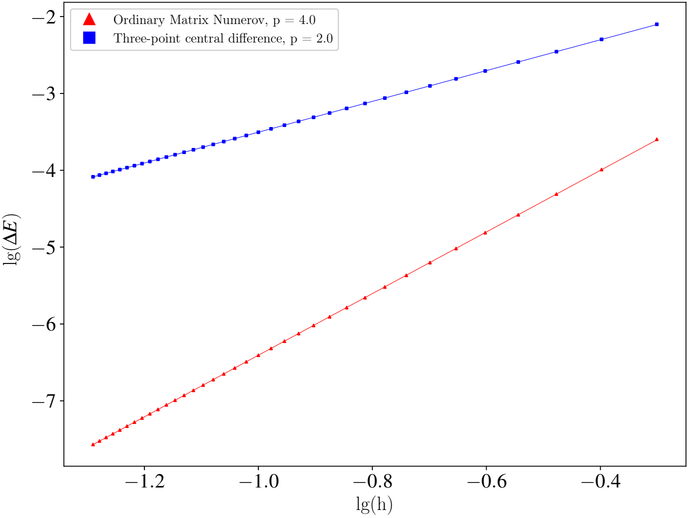
Если потенциальная энергия $V \in C^{(4)}[a, b]$, то та же разница для матричного метода Нумерова ведет себя как $|\lambda_k - \lambda_k^{(N)}| = O(h^4)$[b].

[a] 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.

[b] AL Andrew. «The accuracy of Numerov's method for eigenvalues». В: *BIT Numerical Mathematics* 26.2 (1986), с. 251—253.

# Трехточечная оценка и метод Нумерова

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



# Обобщенный метод Нумерова[1]

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

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

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

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

$$\begin{cases} \dfrac{\psi(x+h) + \psi(x-h) - 2\psi(x)}{2} = \displaystyle\sum_{k=1}^{r} \frac{h^{2k}}{(2k)!}\psi^{(2k)}(x) + O(h^{2r+2}) \\ \dots \\ \dfrac{\psi(x+r\cdot h) + \psi(x-r\cdot h) - 2\psi(x)}{2} = \displaystyle\sum_{k=1}^{r} \frac{(r\cdot h)^{2k}}{(2k)!}\psi^{(2k)}(x) + O(h^{2r+2}) \end{cases} \qquad (20)$$

[1] 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

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

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

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

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

Собирая полученные выражения, получаем уравнения обобщенного метода Нумерова

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

## Обобщенный метод Нумерова

Пример. Порядок $N = 8, (r = 3)$.

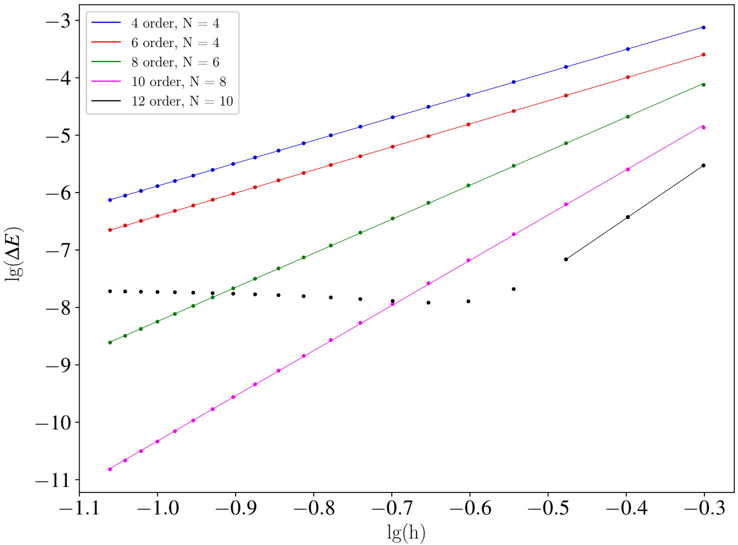
$$\mathbb{H}\psi = E\psi, \quad \mathbb{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\mathbb{B}^{-1}\mathbb{A} + \mathbb{V} \tag{25}$$

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

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

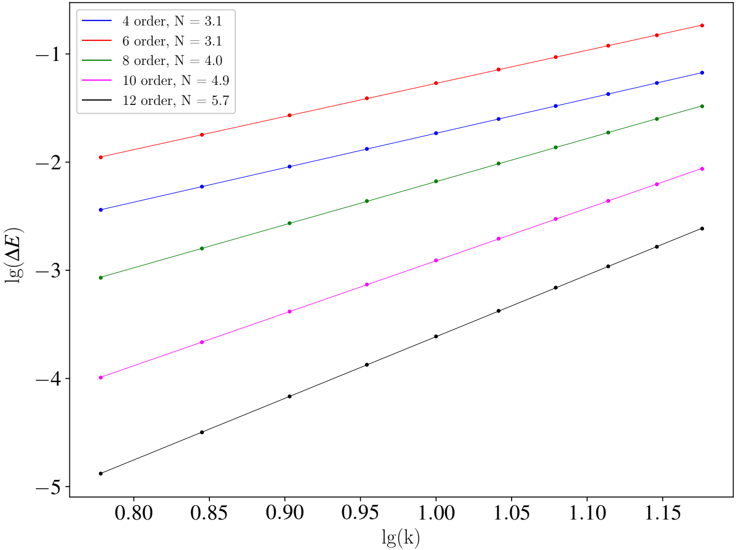
# Асимптотика по размеру шага

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



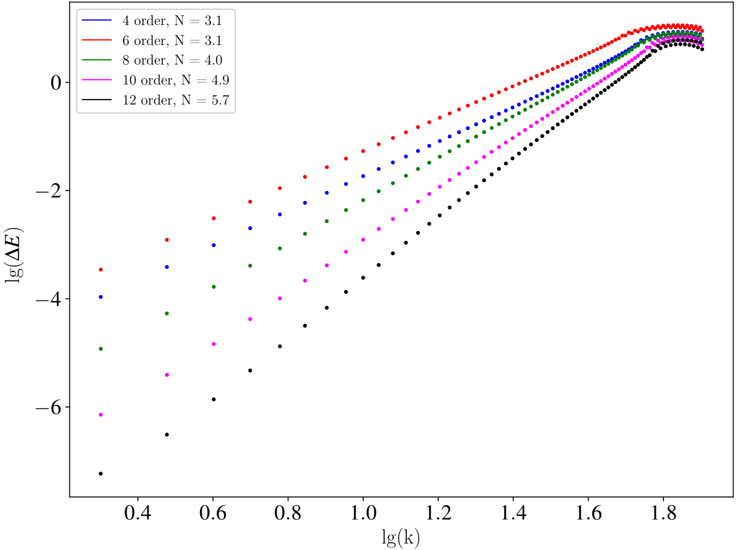
# Асимптотика по номеру состояния

## Гармонический осциллятор, $n = 400$



# Асимптотика по номеру состояния

## Гармонический осциллятор, $n = 400$



# Экстраполяция по Ричардсону

«Базельская задача»

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

Предположим следующее асимптотическое для частичных сумм ряда

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

Рассмотрим асимптотическое разложение для двух последовательных частичных сумм

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

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

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

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

# 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 |

$$R_1 \equiv (N+1)S_{N+1} - NS_N, \quad R_2 \equiv \frac{1}{2}\left[(N+2)^2 S_{N+2} - 2(N+1)^2 S_{N+1} + N^2 S_N\right]$$

| $N$ | $S_N$ | $R_2$ | $R_4$ | $R_6$ |
|---|---|---|---|---|
| 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 $h$

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

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

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

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

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

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

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[2]

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

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

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

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

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

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

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

[2]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.

# Подход с центральным разностным оператором

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

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

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

**Паде аппроксиманты**

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

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

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

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

# Диагональные элементы Паде таблицы[3]

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

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

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

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

[3] Edward A Burke. «Extended Numerov method for the numerical solution of the Hartree–Fock equations». В: *Journal of Mathematical Physics* 21.6 (1980), с. 1366—1369.

# 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 $x = h$ $(f_0 = 0)$

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

Сравнивая с коэффициентами в матрице, получаем

$$f_{-1} = -f_1. \tag{52}$$

Обобщая, получаем антисимметричные соотношения вокруг граничных точек

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

# Многоточечные оценки и обобщенный метод Нумерова

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

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

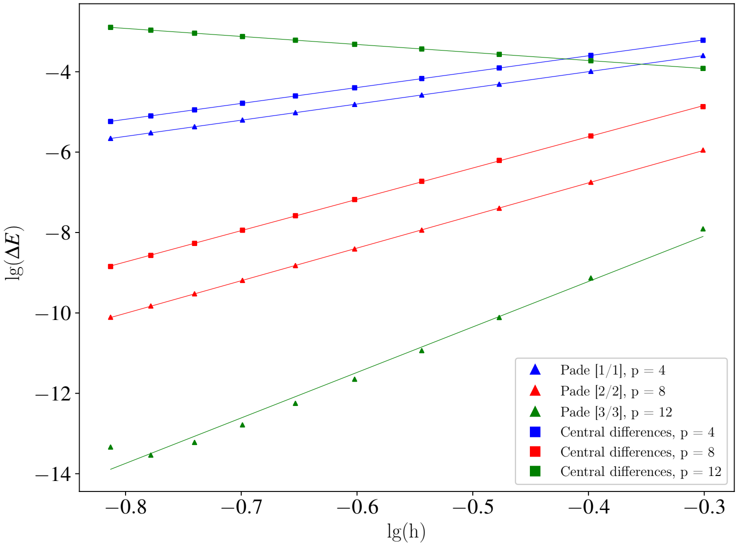
$$\mathbb{B}[3/0] = E^{N\times N} \quad (55)$$

## Матрица обобщенного метода Нумерова порядка $N = 8$

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

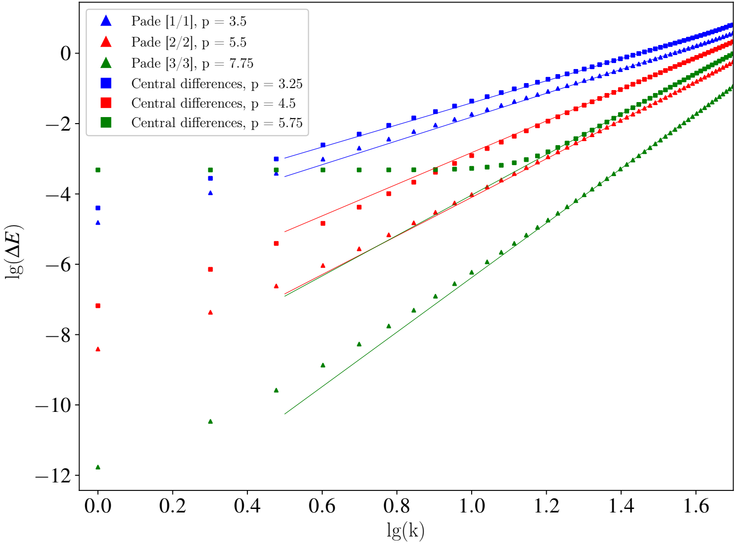
# Паде аппроксиманты и многоточечные оценки

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



# Паде аппроксиманты и многоточечные оценки

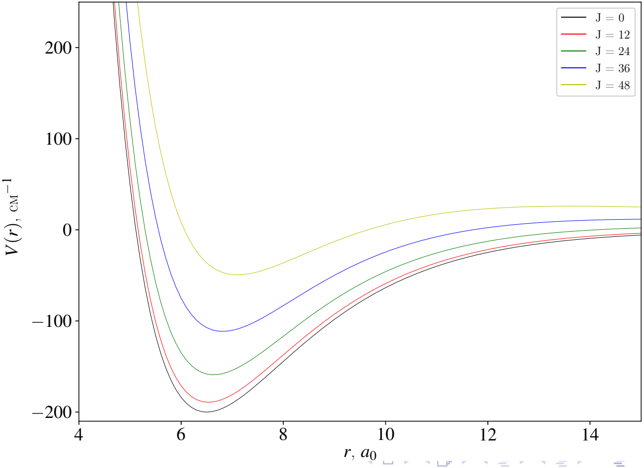
## Гармонический осциллятор, $N = 400$



# Колебательно-вращательная задача

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

$$V(R) = D_e\left(1 - \exp\left(-a(R - R_e)\right)\right)^2 \tag{58}$$



# 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 | $\lvert E_n - \bar{E}_n^{(2)} \rvert$ |
|---|---|---|
| -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

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

## Квантовая статсумм

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

## Отношение статистических сумм