



ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На правах рукописи

Р-19

17-90-329

РАКАУСКАС
Римантас-Ионас Ионович

УДК [539.19+539.2.01:535]:519.6

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ**

Специальность: 05.13.16 - применение вычислительной
техники, математического моделирования
и математических методов в научных
исследованиях

Автореферат диссертации на соискание ученой
степени доктора физико-математических наук

Дубна 1990

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Работа выполнена на Физическом факультете Вильнюсского университета и в Лаборатории вычислительной техники и автоматизации Объединенного института ядерных исследований.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
член-корреспондент АН СССР

Овчинников А.А.

доктор физико-математических наук,
профессор

Калиткин Н.Н.

доктор физико-математических наук,
профессор

Маханьков В.Г.

Ведущее предприятие: Всесоюзный научно-исследовательский центр по изучению свойств поверхности и вакуума (Москва).

Защита состоится "4" октября 1990 г. в 10.30 часов на заседании Специализированного совета Д 047.01.04 по защите докторских диссертаций при Лаборатории вычислительной техники и автоматизации Объединенного института ядерных исследований (I4I980 г. Дубна, ОИЯИ, ЛВТА).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Объединенного института ядерных исследований.

Автореферат разослан "13" августа 1990 г.

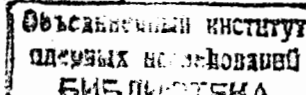
Ученый секретарь Специализированного совета
кандидат физико-математических наук

Ивч Иванченко Э.М.

Актуальность проблемы. Современные достижения в области спектроскопии, физики плазмы и плазмохимии, квантовой электроники, физики конденсированного состояния, астрофизики, биофизики, микроэлектроники, теоретической и экспериментальной химии в значительной степени связаны с развитием и применениями методов теоретической и математической физики. В квантовой механике молекула (кластер) рассматривается как система, состоящая из ядер и электронов. С целью получения квантовомеханической информации о соответствующих молекулах, молекулярных ионах, модельных кластерах и их взаимодействии с атомами, ионами, молекулами и излучением приходится решать уравнение Шредингера (УШ). При этом решается спектральная задача для дифференциального уравнения второго порядка в частных производных по $3N$ координатам (N – общее число частиц в системе) с оператором потенциальной энергии, содержащим одно- и двухчастичные операторы.

Для систем, состоящих более чем из трех частиц, при решении УШ приходится применять приближенные методы решения, основанные на феноменологическом выборе приближений (например, адиабатическое приближение), позволяющих разделять переменные, а полученные при этом приближенные уравнения решать аналитически либо численно. Применение вариационного метода или теории возмущений позволяет уточнять решения. Таким образом, при непосредственном решении УШ приходится также применять методы численного моделирования и использовать ЭВМ. Даже такой подход при решении крупных теоретических и прикладных задач требует больших затрат вычислительных ресурсов современных универсальных ЭВМ со скалярными процессорами. Создание матричных процессоров и многопроцессорных вычислительных комплексов позволяет на порядки увеличить вычислительные мощности ЭВМ и ускорить решение этих задач. Это требует разработки новых численных методов, распараллеливающих вычислительный процесс и позволяющих также эффективно применять конвейерную обработку данных при решении УШ для молекул, что является новым и актуальным направлением в развитии вычислительной математики и вычислительной физики.

Состояние проблемы и основные цели исследования. Обычно применяемый при решении УШ адиабатический подход предполагает поэтапное решение УШ: сначала должно решаться электронное УШ для определения



гиперповерхности адиабатического потенциала (ГПАП), с которым далее решается колебательно-вращательная задача. Каждый из этих этапов решения представляет собой самостоятельную вычислительную проблему. Метод самосогласованного поля (ССП), предложенный Хартри и Фоком в случае многоэлектронных атомов, был обобщен Рутаном для молекул, в котором одноэлектронная молекулярная волновая функция (орбиталь) выражается линейной комбинацией атомных волновых функций (орбиталей), центрированных на отдельных ядрах молекулы. Таким образом, атомные функции являются базисом разложения для молекулярных функций. При этом решение интегродифференциальных уравнений Хартри-Фока сводится к решению методом последовательных приближений обобщенной алгебраической задачи на собственные значения и соответствующие им собственные вектора, определяющие коэффициенты разложения:

$$F\psi = \lambda S\psi, \quad (I)$$

где F и S - симметричные матрицы порядка M , M - число базисных атомных орбиталей, F - матрица оператора Фока, S - матрица интегралов перекрывания. С учетом симметрии число матричных элементов, описывающих двухэлектронное взаимодействие и используемых при формировании матрицы F , равно $M^2/8$, что указывает на степенное возрастание затрат вычислительных ресурсов ЭВМ с расширением базиса для данной системы или при переходе к более сложным системам. Сами базисные функции, как правило, являются решениями уравнений Хартри-Фока-Рутана для соответствующих электронных термов атомов с радиальными частями, представленными гауссовскими или слэтеровскими функциями или аналогичными аппроксимантами численных хартри-фовских функций. Использование гауссовских базисных функций в молекулярных расчетах существенно упрощает вычисления двухэлектронных матричных элементов, поэтому в задачах численного моделирования ГПАП они используются наиболее часто. Тем не менее, гауссовские функции не имеют правильной асимптотики при $r \rightarrow \infty$, что приводит к существенным проблемам при изучении поверхности потенциальной энергии на больших расстояниях, при решении задач рассеяния. Это показывает, что создание численных методов вычисления многоцентровых интегралов со слэтеровскими функциями, дающих возможность эффективно использовать матричные процессоры и многопроцессорные системы, является актуальной проблемой.

Решения электронного УШ, полученные методом СП, являются приближенными, так как используется приближение разделенных переменных. Поэтому возникает вопрос об уточнении полученных решений - учета эффекта электронной корреляции. Применение полевой формы теории возмущений, предложенной Н.Н.Боголюбовым, многочастичной теории возмущений

Релея-Шредингера является одним из направлений при решении данной проблемы, а разработка способов решения ее представляет актуальную вычислительную задачу.

ГПАП задается значениями адиабатического потенциала на N -мерной сетке, полученными путем решения электронного УШ. Выбор необходимого шага сетки, обеспечивающего заданную точность решений УШ для колебательного движения, ограничен ростом затрат вычислительных ресурсов ЭВМ при расчете значений ГПАП. Поэтому по минимальному количеству значений ГПАП аппроксимируется аналитической функцией. Использование многочастичного разложения позволяет выделить в выражении адиабатического потенциала члены одно-, двух-, трехчастичные и более высоких порядков. Двухатомная молекула является моделью двухчастичного взаимодействия в данном разложении. В связи с этим вопрос поиска наиболее гибких и не сложных аналитических выражений потенциальной функции двухатомной молекулы, которые могли бы с достаточно высокой точностью описывать ход потенциальной кривой, и разработка оптимальных алгоритмов определения спектроскопических характеристик являются актуальными.

Применение метода СП при решении многомерного УШ, описывающего нелинейные колебания молекул и кластеров, позволяет факторизовать многомерное УШ в систему одномерных интегродифференциальных уравнений. В таком подходе многократно решается одномерное УШ с эффективным ангармоническим потенциалом. Поэтому разработка эффективных алгоритмов решения одномерного УШ для колебательного движения является актуальной как с точки зрения многомерного УШ, так и с точки зрения одномерных задач, связанных с обоснованием ангармонической модели в теории высокотемпературной сверхпроводимости, а также с теоретическим изучением спектров двухатомных молекул.

Определение колебательно-вращательных уровней энергии необходимо не только для интерпретации спектров, но и для моделирования свойств вещества методами статистической физики.

Разработка эффективных алгоритмов вычисления потенциала рассеяния и визуального представления пространственного распределения молекулярного электростатического потенциала (МЭП) средствами машинной графики является актуальной.

Описанные методы позволяют исследовать широкий круг задач теоретической химии и физики. Ниже мы приведем лишь некоторые из них.

I. Определение равновесных геометрических параметров, гармонических колебательных частот, оценка энергетических характеристик реакций для молекулярных ионов, метастабильных молекул, экспериментальные исследования которых крайне затруднены. Учет эффектов ангармониз-

ма представляет возможность для исследования возбужденных колебательных состояний и запрещенных колебательных переходов. Исследование колебательных возбужденных состояний молекул тесно связано с более детальным изучением процессов колебательной релаксации, играет важную роль при создании лазеров, излучающих в ИК-области, при изучении атмосферных планет, для использования лазерного разделения изотопов, для проведения индуцированных химических реакций.

2. Изучение электронной структуры молекул и молекулярных ионов, в состав которых входят атомы инертных газов. Особый интерес к этим соединениям вызван тем, что в последние годы созданы лазеры, работающие на эксимерных молекулах, содержащих атомы инертных газов.

3. Изучение электронной структуры трехчленных азатетрациклических молекул, их колебательных и вращательных спектров, выяснение вопросов стабильности этих систем. В частности, особую важность приобретают расчеты энергетике наиболее вероятных каналов распада гетероциклов, в то время как обратные реакции ассоциации, а также протонирования важны для исследования и моделирования процессов, происходящих в плотных межзвездных облаках.

4. Теоретические расчеты спектроскопических постоянных и термодинамических характеристик карбодикарионов, экспериментальное определение которых крайне затруднительно, являются актуальными как для идентификации карбодикарионов, так и для предварительного расчета состояния плазмы.

Цель работы состоит в разработке численных методов решения VIII для молекул, которые обеспечивают оптимальную точность и позволяют эффективно применение параллельных вычислений; в создании пакетов прикладных программ для ЭВМ; в получении квантовомеханической информации о молекулах, молекулярных ионах, кластерах и моделировании оптических, термодинамических свойств вещества в различных агрегатных состояниях.

Методы исследования. Основу методологии исследования составляет численное моделирование ГПАП методом СШ Хартри-Фока-Рутана с частичным учетом эффектов электронной корреляции, решение VIII для колебательного движения, при этом используются общие методы теоретической и математической физики, вычислительной математики, теории аппроксимации, статистические методы и ЭВМ.

Достоверность основных научных положений и полученных результатов обеспечивается строгостью методов теоретической и математической физики, вычислительной математики, применяемых при получении результатов; совпадением численных результатов, полученных другими автора-

ми с применением других методов и пакетов программ; получением результатов, обобщающих ранее известные; коррелированием полученных теоретических результатов с имеющимися экспериментальными данными.

Научная новизна и практическая ценность. Разработанные методы и алгоритмы, используемые при решении VIII для молекул и кластеров, относятся к параллельно-последовательному типу и обеспечивают возможность широкого распараллеливания вычислительного процесса.

Таким образом, развиты методологические основы решения VIII на ЭВМ следующих поколений, базирующихся на многопроцессорных системах и матричных процессорах.

Совокупность полученных в диссертации результатов позволяет ставить и более эффективно по точности и затратам процессорного времени решать прямые спектроскопические задачи, задачи по определению сечений элементарных процессов взаимодействия молекул с излучением, по изучению процессов внутримолекулярной динамики, задачи математического моделирования свойств вещества.

Впервые полученные результаты о потенциальных функциях и фрагментах ГПАП, стабильности, конформациях, спектроскопических характеристиках и др. для исследованных молекул, кластеров, молекулярных ионов способствуют лучшему пониманию процессов, происходящих в плазме, и необходимы для решения важных прикладных задач.

Некоторые результаты диссертационной работы уже получили дальнейшее развитие и применение.

Реализация и внедрение результатов работы. Теоретические и прикладные результаты диссертации использовались в научно-исследовательских работах, выполненных в течение 1968-1988 гг. на Физическом факультете Вильнюсского госуниверситета им. В.Капсукаса, в Институте физики АН ЛитССР, в Институте физики полупроводников АН ЛитССР, в Московском госуниверситете им. М.В.Ломоносова, ГОИ им. С.И.Вавилова и во многих других научно-исследовательских, учебных и промышленных организациях. Исследования выполнены в соответствии с проблемно-тематическим планом научно-исследовательских работ ОИЯИ; с программой ГКНТ СССР "Перспектива" и со Всесоюзной межвузовской программой "Лазеры I".

Основные результаты диссертации, которые выдвигаются для защиты, можно сформулировать в виде следующих положений:

1. Разработан аналитико-численный метод расчета значений многоцентровых интегралов со слэтеровскими функциями, позволяющий распараллелить вычислительный процесс.

2. Разработан метод вычисления и отображения потенциала для решения многоканального VIII в задачах рассеяния электронов, позитронов и фотонов на молекулах.

3. Разработана методика построения и аппроксимации ГПАП.
4. Разработан алгоритм решения УШ с ангармоническим потенциалом, обеспечивающий повышенную точность решений и распараллеливание вычислений.
5. Разработаны и реализованы на современных ЭВМ алгоритмы решения указанных задач, работоспособность и эффективность алгоритмов подтверждается на примерах решения реальных физических задач.
6. Впервые проведено теоретическое изучение высоковозбужденных колебательных состояний молекулы CO_2 .
7. Впервые исследовано распределение МЭП для трехчленных азаетероциклов и некоторых молекулярных ионов.
8. Исследованы окрестности стационарных точек ГПАП трехчленных азаетероциклов, молекулярных ионов CH_4^{2+} , $\text{C}_2\text{H}_2^{2+}$, $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$; рассчитаны их вращательные постоянные, колебательные частоты, термодинамические функции, рассмотрены каналы распада. Рассчитаны барьеры инверсии трехчленных гетероциклов, значения сродства к протону, определены каналы образования протонированных молекул в ион-молекулярных реакциях.

Для ряда молекулярных ионов, содержащих атомы инертных газов, вычислены конформационные и спектроскопические характеристики и рассмотрен вопрос об их стабильности. Исследовано влияние окружения на люминесценцию Eu^{3+} в металло-органических комплексах.

9. Для изучения особенностей фононного спектра в высокотемпературных сверхпроводниках на модельном кластере $(\text{Cu}_2\text{O})^{2+}$ исследовано влияние изотопического замещения на продольные колебания атома кислорода, а также проведено численное моделирование влияния изотопического замещения на квазилокальную мягкую моду.

Апробация работы. Результаты, вошедшие в диссертацию, были представлены и докладывались на XV Международной конференции по явлениям в ионизированном газе (Минск, 1981 г.); на Сибирских совещаниях по спектроскопии "Инверсная заселенность и генерация на переходах в атомах и молекулах" (Томск, 1981 г., 1986 г.); на УШ, IX, X Всесоюзных конференциях по физике электронных и атомных столкновений (Ленинград, 1981 г.; Ормала, 1984 г.; Ужгород, 1988 г.); на VI Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Вильнюс, 1982 г.); на Микросимпозиуме по квантовой химии (Либлице, ЧССР, 1983 г.); на Конференции по квантовой химии (Днепропетровск, 1983 г.); на I6, I8, I9 Европейских конгрессах по молекулярной спектроскопии (София, 1983 г.; Амстердам, 1987 г.; Дрезден, 1989 г.); на Международной конференции по рентгеновскому излучению и процессам во внутренних оболочках атомов, молекул и твердого тела (Лейпциг, 1984 г.); на Всесоюзной конференции по исследованию свойств молекул в газовой фазе (Ива-

ново, 1984 г.); на IX Всесоюзном совещании по квантовой химии (Ива-ново, 1985 г.); на IV Всесоюзном симпозиуме по динамике элементарных атомно-молекулярных процессов (Черноголовка, 1987 г.); на Научных конференциях по теории оптических спектров сложных систем и методике преподавания теории строения вещества в курсе общей физики (Москва, 1987 г., 1989 г.); на секции вычислительной физики XXIII и XXIV научных конференций факультета физико-математических и естественных наук УДН им. П.Думубон (Москва, 1987 г., 1988 г.); на I, 2 Всесоюзных межвузовских конференциях "Вычислительная физика и математическое моделирование" (Волгоград, 1988 г., 1989 г.); на XXVI Международном спектроскопическом коллоквиуме (София, 1989 г.); на 2 Всесоюзной школе-семинаре по квантовой химии и статистической физике (Владивосток, 1989 г.); на Международном семинаре по высокотемпературной сверхпроводимости (Дубна, 1989 г.). Основные материалы диссертации неоднократно докладывались на семинарах Лаборатории вычислительной техники и автоматизации, Лаборатории теоретической физики ОИЯИ, Конференциях физического факультета Вильнюсского университета.

Публикации результатов и личный вклад автора. По теме диссертации опубликовано 33 работы, в том числе монография, сборник алгоритмов и программ. В совместных работах постановка задач и научные идеи, включенные в диссертацию, принадлежат автору.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения и списка литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. Матричные алгоритмы в расчетах радиальных частей преобразования для слэтеровских функций.

В расчетах многоцентровых интегралов важное место занимает вычисление радиальных частей для преобразованных к другому ядру атомных функций слэтеровского типа, которые широко используются в аналитическом представлении хартри-фоковских решений. В основу данного преобразования слэтеровских функций положено разложение их по сферическим функциям на другом ядре. Положение исходной системы координат O_b по отношению к новой O_a задается радиус-вектором \vec{R}_{ab} , при этом оси координатных систем являются параллельными.

Согласно общей схеме вычисления многоцентровых интегралов, предложенной А.Б.Болотиним и В.К.Шугуровым, использование преобразования Фурье и разложения плоской волны по сферическим функциям позволило применить трансляционную симметрию собственных функций оператора импульса и свойства группы вращения трехмерного пространства и получить

для общего случая слэтеровской функции аналитическое выражение для преобразования функции:

$$\Gamma_b^{n-1} e^{-\xi \Gamma_b} Y_{lm}(\vec{r}_b) = \sum_{l'm'l''m''} \sqrt{\frac{(2l+1)(2l'+1)}{4\pi(2l'+1)}} \begin{bmatrix} l & l' & l'' \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \times \\ \times \begin{bmatrix} l & l' & l'' \\ m & m' & m'' \end{bmatrix} R_{nl'l''}(r_a, R_{ab}) Y_{l''m''}(\vec{R}_{ab}) Y_{l'm'}(\vec{r}_a), \quad (2)$$

где прямыми скобками обозначены коэффициенты Клебша-Гордана, $Y_{lm}(\vec{z})$ - сферические функции, а $R_{nl'l''}(r_a, R_{ab})$ - радиальная часть разложения, зависящая от квантовых чисел n, l, l', l'' , параметра ξ и меядерного расстояния R_{ab} :

$$R_{nl'l''}(r_a, R_{ab}) = (-1)^{l''} \pi^{3/2} \xi^{-(n+1)} (\xi r_a)^{-(l'+1)} (\xi R_{ab})^{-(l'+1)} \times \\ \times 2^{-(n+l+l'')} \Gamma\left(\frac{n-l}{2}+1\right) \Gamma\left(\frac{n-l-1}{2}+1\right) \Gamma(n+l+2) \Gamma^{-1}(n+1) \times \\ \times \left\{ \exp[-\xi|r_a-R_{ab}|] \sum_{\alpha=0}^{n+l''} \sum_{\beta=0}^{n+l'} A_{\alpha\beta}(nl'l'') (\pm \xi r_a)^\beta (\pm \xi R_{ab})^\alpha - \right. \\ \left. - \exp[-\xi(r_a+R_{ab})] \sum_{\alpha=0}^{n+l''} \sum_{\beta=0}^{n+l'} A_{\alpha\beta}(nl'l'') (\xi r_a)^\beta (\xi R_{ab})^\alpha \right\}, \quad (3)$$

где верхние знаки $\{\pm\}$ соответствует выражению $R_{nl'l''}(r_a, R_{ab})$ для $r_a \leq R_{ab}$, а нижние - для $r_a > R_{ab}$. $A_{\alpha\beta}(nl'l'')$ являются элементами матрицы $A(nl'l'')$ размерности $(n+l'+1) \times (n+l'+1)$:

$$A_{\alpha\beta}(nl'l'') = \sum_{k=0}^{\lfloor \frac{n-l}{2} \rfloor} \sum_{q=0}^{l'} \sum_{v=0}^{l''} \sum_{\chi=0}^s \frac{(-1)^{s+\chi} 2^{q+v+\chi} \Gamma(2l'-q+1) \Gamma(2l''-v+1)}{\Gamma\left(\frac{n-l}{2}-k+1\right) \Gamma\left(\frac{n-l-1}{2}-k+1\right) \Gamma(l+k+\frac{3}{2})} \times \\ \times \frac{\Gamma(n+\chi+1) \Gamma(l-l'-l''+2k+q+v+1)}{\Gamma(k+1) \Gamma(q+1) \Gamma(v+1) \Gamma(\chi+1) \Gamma(z+1) \Gamma(n-s-z+1)} \times \\ \times \frac{1}{\Gamma(l'-q+1) \Gamma(l''-v+1) \Gamma(s-\chi+1) \Gamma(l-l'-l''+2k+q+v-s+\chi+1)} \quad (4)$$

при $S=q+v+n-\alpha-\beta$, $z=\alpha-v$, удовлетворяющих условиям $0 \leq s \leq n$, $0 \leq z \leq n-s$. При расчете аргументы гамма-функций $\Gamma(l-l'-l''+2k+q+v+1)$ и $\Gamma(l-l'-l''+2k+q+v-s+\chi+1)$ могут принимать отрицательные значения. В таких случаях значения соответствующих членов получаются при помощи формулы

$$\Gamma(-m+1)/\Gamma(-n+1) = (-1)^{n-m} \Gamma(n)/\Gamma(m). \quad (5)$$

Если отрицательным является только аргумент гамма-функции в знаменателе, то соответствующий член исчезает. Численные значения элементов матриц $A(nl'l'')$ определяют аналитическое выражение радиальной части $R_{nl'l''}(r_a, R_{ab})$, при этом $A(nl'l'')$ зависит от набора квантовых чисел n, l, l', l'' . Поэтому целесообразно один раз их вычислить и сохранять во внешней памяти ЭМ. Для элементов матриц имеет место простое соотношение при перестановке индексов l' и l'' : $A(nl'l'') = (-1)^{l''} A(nl'l')$, поэтому достаточно вычислить матрицы только для $l'' > l'$. Также при $l' = l''$ матрицы симметричны относительно перестановки индексов α и β ; в этих случаях достаточно вычислять и сохранять один из углов матриц, например, для $\beta \geq \alpha$. Учет симметрии позволил значительно уменьшить затраты времени центрального процессора и объем внешней памяти ЭМ. Таким образом, при заданных максимальных значениях l' и l'' формируется база данных, состоящая из файлов, имеющих последовательную страничную структуру, в которых содержатся все матрицы для квантовых чисел n, l , соответствующей электронной оболочки атома.

С ростом значений l', l'' при вычислении $A_{\alpha\beta}(nl'l'')$ возникают трудности с представлением как самих матричных элементов, так и промежуточных результатов вычислений числами с "плавающей запятой" на конкретной ЭМ, в то время как $A_{\alpha\beta}(nl'l'')$ являются целочисленными. Для таких ситуаций была разработана и применена нестандартная арифметика, использующая представление чисел в виде $c = \pm \prod a_i^{b_i}$, где a_i - простые числа, b_i - принимают целые или полуцелые значения. Такой способ позволяет в дальнейшем работать со степенями простых чисел. С этой целью были введены следующие операции: разложение числа по степеням простых чисел; алгебраическое сложение двух чисел, предварительно разложенных по степеням простых чисел; разложение факториала числа; перевод числа, разложенного по степеням простых чисел, в простую дробь. Выполнение операций над числами в данном представлении хорошо векторизуется, что позволяет эффективно использовать матричные процессоры.

Непосредственное вычисление значений функции $R_{nl'l''}(r, R)$ при малых значениях r приводит к численной неустойчивости, поэтому замена $\exp(\pm \xi r)$ степенными рядами и учет свойств матричных элементов $A_{\alpha\beta}(nl'l'')$ позволили представить $R_{nl'l''}(r, R)$ в виде ряда:

$$R_{nl'l''}(r \leq R) = (-1)^{l''} 2^{\frac{3}{2}} \xi^{-(n+1)} (\xi R)^{-(l''+1)} \exp(-\xi R) \times \sum_{\alpha=0}^{n+l''} \sum_{\beta=0}^{n+l'} \sum_{q=0}^{\infty} \frac{(-1)^{\beta} A_{\alpha\beta}(nl'l'') (\xi R)^{\alpha} (\xi r)^{\beta+q-l'-1}}{q!}, \quad (6)$$

где суммирование по q проводится с шагом 2. При вычислениях с заданной точностью $q!$ вызывает обрыв бесконечной суммы, превращая бесконечный степенной ряд в полином конечной степени. Начальное значение q равняется $p = 2l''+1-\beta$, если $p \geq 0$. Когда $p < 0$, $q=0$ при p четном и $q=1$ при p нечетном. При $\beta=0$ суммирование по q начинается с $q_{\text{нач}} = p = 2l''+1 > 0$. Минимальное значение степени r : $s_{\text{min}} = \min\{\beta+q-l'-1\} = l'$. При значениях $\beta > 0$, $s_{\text{min}} \geq l'$.

$R_{nl'l''}(r, R)$ можно преобразовать в полином по степеням дроби r/R :

$$R_{nl'l''}(r \leq R) = \sum_{j=l'}^{j_{\text{max}}} G_j(n, l, l', l'', \xi, R) (r/R)^{2j-l'}, \quad (7)$$

где суммирование по j ведется с шагом 1.

При вычислении коэффициентов $G_j(n, l, l', l'', \xi, R)$ приходится многократно выполнять соответствующие операции над матрицами $A(nl'l'')$ и векторами. Вычисление численных значений $R_{nl'l''}(r, R)$ проводится по схеме Горнера. Такой подход позволяет эффективно использовать матричные процессоры.

Выражение для $R_{nl'l''}(r > R)$ также удобно представить в следующем виде:

$$R_{nl'l''}(r > R) = \exp[-\xi(r-R)] \sum_{\beta=0}^{n+l'} H_{\beta}(n, l, l', l'', \xi, R) r^{\beta-l'-1} \quad (8)$$

Таким образом, определение коэффициентов $G_j(n, l, l', l'', \xi, R)$ и $H_{\beta}(n, l, l', l'', \xi, R)$ позволяет в удобной для проведения дальнейших вычислений форме представить радиальные части преобразованных функций.

Эффективность разработанного алгоритма для вычисления радиальных частей преобразованных к другому ядру функций была проверена в ЛВЭ ОИЯИ на ЭВМ ЕС-1055М с матричным модулем МАМО, при этом было получено уменьшение затрат времени центрального процессора ЭВМ ЕС-1055М в 10-80 раз.

2. Свойства и алгоритмы расчета угловых частей многоцентровых интегралов.

Преобразование подынтегральных слэтеровских функций к другому ядру (2), представление операторов в сферических координатах в выражениях для матричных элементов хартри-фоковского оператора позволяют свести многоцентровый интеграл к сумме одноцентровых. Оператор электростатического взаимодействия $q_i q_j |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{-1}$ представляется разложением Лапласа. Интегрирование по угловым переменным приводит к появлению величин теории неприводимых тензорных операторов, выделения угловой и радиальной частей интегралов. Таким образом, при вычислении значений матричных элементов для молекул, состоящих из четырех и более ядер, приходится преобразовать до трех слэтеровских функций. Проведено сведение всех типов интегралов к одноцентровым и интегрирование по угловым переменным, при этом угловую часть многоцентровых интегралов образуют суммы произведений коэффициентов Клебша-Гордана и сферических функций. Первые зависят от квантовых чисел l_i, m_i базисных атомных функций и квантовых чисел l'_i, l''_i , по которым происходит суммирование, в то время как вторые - от l'_i, l''_i и угловых координат ядер θ_i, φ_i . Таким образом, угловая часть для интеграла каждого типа при определенном наборе квантовых чисел l_i, m_i и заданном относительном расположении ядер в пространстве вычисляется независимо, путем суммирования по проекциям моментов l'_i, l''_i и k .

После этого суммируются по l'_i, l''_i, k произведения угловой части на радиальную, зависящую от расстояний между центрами, квантовых чисел l_i, l'_i, l''_i, k . В общем случае многоцентровый интеграл выражается бесконечной суммой слагаемых. Только для двухцентровых интегралов перекрытия, кинетической энергии, для одно-, двухэлектронного кулоновского и гибридного интегралов условия неэквивалентности коэффициентов Клебша-Гордана обрывает бесконечное суммирование. Разделение выражений многоцентровых интегралов на угловую и радиальную части позволяет вычислять одновременно группы интегралов, имеющих одинаковые радиальные части и отличающихся друг от друга наборами магнитных квантовых чисел m_i , угловых координат θ_i и φ_i , определяющих геометрическую конфигурацию ядер, и применять параллельные вычисления. С этой целью угловые части для интегралов от одночастичных операторов представлены матрицами, имеющими размерность $(2l_1+1) \times (2l_2+1)$

и зависящими от $l_i, k, \theta_i, \varphi_i$. В случае интегралов от двухчастичных операторов введены "суперматрицы" с размерностью $(2l_1+1) \times (2l_2+1) \times (2l_3+1) \times (2l_4+1)$. Переход от базиса комплексных сферических функций к базису реальных посредством унитарного преобразования Бете и использование свойства симметрии сферических функций, матриц преобразования и коэффициентов Клебша-Гордана позволили при вычислении матриц угловых частей уменьшить пределы суммирования по одной из проекций от $(-l_i, l_i)$ до $(0, l_i)$.

Трехцентровый и двухцентровый обменные интегралы играют важную роль в теории магнетизма многоатомных систем, в теории высокотемпературной сверхпроводимости, так как они определяют значения констант обмена в соответствующих обобщенных спиновых гамильтонианах.

В угловую часть всех многоцентровых интегралов в качестве множителей входят коэффициенты Клебша-Гордана. Непосредственное вычисление их значений в процессе расчета угловых частей на ЭВМ приводит к большим затратам времени центрального процессора. При расчете интеграла многократно используются одни и те же коэффициенты Клебша-Гордана, не говоря уже об использовании одинаковых коэффициентов при вычислении различных интегралов; более того довольно часто численные значения коэффициентов Клебша-Гордана совпадают вследствие свойств симметрии. Проведенное изучение полученных выражений для угловых частей позволило выделять в массивы следующие произведения коэффициентов Клебша-Гордана:

$$\sqrt{(2j_1+1)(2j_2+1)/(2j_3+1)} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{bmatrix}$$

и в дальнейшем их сохранять во внешней памяти ЭВМ. Проведено разделение этих массивов по типам и определены пределы изменения в каждом таком массиве: первый - для всех двухцентровых одноэлектронных интегралов, второй - для кулоновских, третий - для гибридных, четвертый - для двух- и трехцентровых обменных. Кроме того, выделен пятый (дополняющий четвертый) массив для трехцентровых кулоновских и четырехцентровых интегралов. Для вычисления элементов этих массивов использованы как рекуррентные соотношения для коэффициентов Клебша-Гордана, так и алгебраические выражения для коэффициентов Вигнера. Также предложено сохранять треугольные матрицы, элементами которых являются значения присоединенных функций Лежандра $P_l^m(x)$. Вследствие больших значений моментов ($l_i > 30$) при непосредственных вычислениях на ЭВМ коэффициентов Клебша-Гордана и присоединенных функций Лежандра применена нестандартная арифметика, использующая простые числа. Использование свойств симметрии коэффициентов Клебша-Гордана позволило существенно уменьшить объем используемой памяти для пятимерных мас-

сивов от j_1, j_2, j_3, m_1, m_3 , элементами которых являются произведения коэффициентов Клебша-Гордана. С этой целью определены пределы изменения значений параметров j_1, j_2, j_3, m_1, m_3 , структура и организация массивов, а также получены алгебраические выражения для адреса, которые используются при выборке нужного элемента из массива.

Как отмечалось, применение матричных процессоров повышает эффективность использования нестандартной арифметики, которая применяется при вычислении коэффициентов Клебша-Гордана. Разработанные алгоритмы расчета угловых частей многоцентровых интегралов позволяют также эффективно использовать матричные процессоры.

Приведенный численный анализ угловых частей показывает, что с ростом значений моментов k, l_i, l_i'' значения угловых частей, как правило, осциллируют, при этом для кулоновских интегралов не стремятся к нулю. В основном, сходимость многоцентровых интегралов определяется их радиальной частью. В случае высокой симметрии исследуемой молекулы угловые части многоцентровых интегралов являются инвариантными величинами, не зависящими от межядерных расстояний, поэтому расчет и последующее запоминание суперматриц для соответствующих конфигураций ядер и точечных групп позволяют существенно упростить и тем самым ускорить вычислительный процесс интегралов.

3. Радиальные части и сходимость многоцентровых интегралов.

Преобразование многоцентровых интегралов к одноцентровым и интегрирование по угловым переменным позволяют выделить радиальную часть многоцентровых интегралов. Самый сложный вид имеют радиальные части интегралов электростатического взаимодействия электронов:

$$R_k(x_1, x_2) = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_1^k}{r_{12}^{k+1}} X_1(r_1) X_2(r_2) r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2, \quad (9)$$

где r_{12} представляет меньшее, а r_{12} - большее из расстояний r_1 и r_2 . $X_i(r)$ представляет произведение двух радиальных функций, зависящих от одной и той же радиальной переменной. При сведении многоцентровых интегралов к одноцентровым максимальное число преобразованных подинтегральных волновых функций равно трем.

Проведенный анализ полученных выражений показывает, что при вычислении каждого конкретного интеграла требуется ограниченный набор таких вспомогательных интегралов, каждый из которых многократно используется при вычислении значения радиальной части интеграла. При этом эти вспомогательные интегралы связаны между собой простыми рекуррентными соотношениями, позволяющими в значительной степени сократить объем вычислений.

Проведенный анализ рекуррентных соотношений для этих интегралов позволил построить вычислительные схемы, дающие минимальные потери точности. Полученные рекуррентные соотношения для вспомогательных интегралов и выражения для радиальных частей и самих многоцентровых интегралов позволяют использовать матричные процессоры для вычисления последних.

Анализ численных значений многоцентровых интегралов подтверждает тот факт, что сходимость ряда обеспечивается радиальной частью. На примере молекулы метана показано, что точность вычисленных трехцентровых обменных интегралов достигает семи значащих цифр, если учитываются десять членов в сумме по k .

Для ускорения сходимости рядов, а тем самым, достижения более высокой точности вычислений и уменьшения затрат вычислительных ресурсов ЭВМ важное место имеет выбор центра, к которому преобразуются подынтегральные функции, так как приходится считать совершенно различные радиальные интегралы со своим характером сходимости для бесконечного суммирования по k , а также быстротой уменьшения амплитудных значений для радиальных частей $R_{nl}l'l''(r, R)$ с ростом значений l', l'' в зависимости от произведения $\xi_i R_i$; чем меньше это значение, тем быстрее уменьшаются амплитуды. Таким образом, необходимо при вычислении каждого многоцентрового интеграла выбирать такой общий центр, для которого будут минимальными значения $\xi_i R_i$. Таблица I иллюстрирует сходимость двухцентровых обменных интегралов с $2s$ и $2p_{\sigma, \pi}$ слэтеровскими функциями, для межядерного расстояния $R = 8$ ат. ед. и $\xi_i = 1$.

Таблица I. Сходимость двухцентровых обменных интегралов (значения в ат.ед.).

| k | $(G_{ASB} G_{ASB}) \cdot 10^3$ | $(S_{AB}B S_{AB}B) \cdot 10^3$ | $(\Pi_{ASB} \Pi_{ASB}) \cdot 10^5$ | $(S_{A\Pi B} S_{A\Pi B}) \cdot 10^5$ |
|-----|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| 0 | 1,19023423 | 1,43730185 | 0 | 0 |
| 1 | 1,83101060 | 1,97450253 | 4,08327672 | 2,07521316 |
| 2 | 2,09749642 | 2,15532373 | 6,65067046 | 4,40845306 |
| 10 | 2,24474435 | 2,24467894 | 8,34102585 | 8,31067254 |
| 20 | 2,24475803 | 2,24475964 | 8,34126978 | 8,34097432 |
| 23 | 2,24475910 | 2,24476002 | 8,34127022 | 8,34116976 |
| 24 | 2,24475931 | 2,24476008 | 8,34127033 | 8,34119849 |
| 25 | 2,24475948 | 2,24476012 | 8,34127041 | 8,34121847 |

Как следует из таблицы I, при $k = 25$ для $(G_{ASB}|G_{ASB})$ достигается совпадение 6 значащих цифр, а для $(\Pi_{ASB}|\Pi_{ASB})$ - 4 цифр, причем, очевидно, что продолжение суммирования по k должно привести к совпадению большего числа цифр. Точность вычисления интегралов $(S_{AB}B|S_{AB}B)$ и $(\Pi_{ASB}|\Pi_{ASB})$ при $k = 25$ равна 8 значащим цифрам. Значения этих интегралов, полученные М.Котани путем интегрирования в сфероидальной системе координат с использованием разложения Неймана, равны $(G_{ASB}|G_{ASB}) = 0,0022448$, $(\Pi_{ASB}|\Pi_{ASB}) = 0,00008341$, соответственно. Аналогичное сравнение для кулоновских двухцентровых интегралов дает совпадение значений с 8 значащими цифрами, приведенными М.Котани, что подтверждает эффективность метода и правильность работы разработанного пакета программ для вычисления многоцентровых интегралов на МВК "Эльбрус". Разработанные алгоритмы позволяют применить многопроцессорные комплексы на базе периферийных матричных процессоров, например, ЕС-2706, и распараллелить не только вычисления радиальных и угловых частей многоцентровых интегралов, но и самих интегралов: кулоновских, гибридных, обменных, перекрывания, кинетической энергии и др.

4. Потенциал рассеяния. Учет эффектов электронной корреляции.

Представив волновую функцию непрерывного спектра и потенциал взаимодействия системы "молекула-рассеиваемый электрон" в виде разложения по сферическим функциям, определенным в системе центра масс, стационарное УШ преобразуется в бесконечную систему дифференциальных уравнений второго порядка, которая обрывается выбором максимального значения S_{max} , при котором решения конечной системы уравнений обеспечивают необходимую точность матрицы рассеяния:

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{s(s+1)}{r^2} + k^2 \right) f_s^p(r) - 2 \sum_{s'=1}^{S_{max}} V_{ss'}^p(r) f_{s'}^p(r) = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} U_{\alpha}^+(r), \quad (10)$$

где $U_{\alpha}^+(r)$ - радиальные части преобразованных к центру масс одноэлектронных молекулярных функций, λ_{α} - множители Лагранжа, обеспечивающие ортогональность волновой функции непрерывного спектра с молекулярными функциями заполненных состояний той же симметрии, $f_s^p(r)$ - радиальные части разложения для функции непрерывного спектра, $V_{ss'}^p(r)$ - матрица радиальной части потенциала рассеяния. Индекс p указывает на зависимость от проекции моментов. Для волновых функций мишени берутся решения уравнения (1). Потенциал рассеяния $V(\vec{r})$ имеет следующие составляющие: статическую $V_{st}(\vec{r})$, поляризационную $V_{pol}(\vec{r})$ и обменную - $V_{ex}(\vec{r})$. Доминирующий вклад дает статическая составляющая $V_{st}(\vec{r})$, которая определяется по волновым функциям мишени. Для определения $V_{pol}(\vec{r})$ использован полуэмпирический метод, а для $V_{ex}(\vec{r})$ - полуклас-

сическая модель обменного потенциала или модель свободного электронного газа. Радиальные части разложения по сферическим функциям для $V_{\text{пр}}(\vec{r})$ и $V_{\text{ex}}(\vec{r})$ определяются численно с использованием гауссовой квадратуры не ниже 32-го порядка. В случае слэтеровских базисных функций для определения $U_{\text{ст}}^{\pm}(\vec{r})$ и $V_{\text{ст}}^{\pm}(\vec{r})$ использованы результаты, которые обсуждались ранее. Для статического потенциала получено аналитическое выражение, в котором выделены радиальная и угловая части. Угловую часть образуют суммы произведений коэффициентов Клебша-Гордана и сферических функций. Первые зависят от квантовых чисел l_i, m_i , вторые - от таких же квантовых чисел и сферических координат $\theta_{0i}, \varphi_{0i}$, которые определяются геометрией молекулы и направлением движения рассеиваемого электрона или позитрона.

При моделировании межмолекулярного взаимодействия, химических реакций необходимо определить и исследовать функцию $V_{\text{ст}}^{\pm}(\vec{r})$. С этой целью выиранты сферические поверхности, для которых заранее вычисляются значения радиальных частей $V_{\text{ст}}^{\pm}(\vec{r})$ и в дальнейшем производится вычисление угловой части для каждого выбранного направления и суммирование соответствующих произведений радиальных и угловых частей. В случае симметричных молекул вычисляются $V_{\text{ст}}^{\pm}(\vec{r})$ для неприводимых представлений точечной группы молекулы. Таким образом, разработанный алгоритм распараллеливает вычисления $V_{\text{ст}}^{\pm}(\vec{r})$.

Для линейных молекул (точечные группы симметрии - $D_{\infty h}, C_{\infty h}$) проекция полного орбитального момента электронов на ось аксиальной симметрии сохраняется. В этих случаях производится разложение потенциала рассеяния по полиномам Лежандра. В качестве базисных функций для построения приближенных одноэлектронных молекулярных волновых функций мишени при равновесных конфигурациях ядер часто вместо слэтеровских используются гауссовские. С этой целью разработаны алгоритмы вычисления радиальной части статического потенциала путем трансформирования произведения гауссовских функций к центру масс молекулы, используя разложение экспоненты модифицированными функциями Бесселя мнимого аргумента:

$$\exp[-\zeta(\vec{r}-\vec{R})^2] = 4\pi \exp[-\zeta(r^2+R^2)] \sum_l i_l (2\zeta rR) Y_{l,0}^*(\vec{r}) Y_{l,0}(\vec{R}) \quad (\text{II})$$

В качестве тестового примера взята молекула N_2 , для которой проведено изучение влияния аппроксимации молекулярных функций в S, p слэтеровском базисе гауссовскими на радиальную часть коэффициентов разложения плотности заряда и статического потенциала. Также рассмотрен вопрос сходимости значений плотности заряда на оси молекулы. Численные результаты показывают, что качественного совпадения результа-

тов для радиальных частей можно ожидать при аппроксимировании слэтеровских функций не менее чем пятью гауссовскими. Для ЭВМ ЕС-1060, ЕС-1061 созданы пакеты программ для вычисления значений радиальных частей разложения для полного потенциала рассеяния. С целью изучения пространственного распределения МЭП создана интерактивная система машинной графики для представления изолиний потенциала в определенных сечениях.

Проведен учет эффектов электронной корреляции путем использования многочастичной теории возмущений Релея-Шредингера и метода суперпозиции конфигураций. Реализован итерационный процесс, в котором для отбора наиболее важных детерминантов в многоконфигурационную волновую функцию используется теория возмущений. Исследовалось основное электронное состояние 1^1A_1 молекулы воды. Результаты расчета и их сравнение с результатами Шеффера приводятся в таблице 2. Сравнение

Таблица 2. Результаты учета электронной корреляции для состояния молекулы H_2O методом суперпозиции конфигураций СК.

| Волновая функция | Число конфигураций | Полная энергия | Энергия корреляций |
|--|--------------------|----------------------------|--------------------|
| ССП | I | -76,009838 (-76,009839) | 0,0 |
| СК со всеми двухкратными возбуждениями (D) | 342 | -76,149178 | -0,139340 |
| СК со всеми одно- и двухкратными возбуждениями (S+D) | 361 | -76,150015 | -0,140177 |
| СК со всеми (S+D+T) | 3203 | -76,151156 | -0,141318 |
| СК со всеми (D+Q) | 14817 | -76,155697 | -0,145859 |
| СК со всеми (S+D+T+Q) | 17678 | -76,157603 | -0,147765 |
| Полное СК | 256473 | -76,157866 | -0,148028 |
| СК на базисе конфигураций, отобранных итерационным методом | (287) | (-76,107550) | (-0,097711) |
| " " | (1194) | (-76,145417) | (-0,135579) |
| " " | (3308) | (-76,152096) | (-0,142258) |

Примечание: в скобках - результаты, полученные по разработанному пакету программ на ЭВМ ЕС-1060, T и Q, обозначают трех- и четырехкратные возбуждения, соответственно.

результатов показывает, что функция с 3308 конфигурациями, отобранными по данному алгоритму, дает практически ту же энергию корреляции, что и при использовании всех одно-, двух- и трехкратно возбужденных конфигураций (-0,142258 и -0,141318 ат.ед., соответственно). Это составляет 96% от энергии корреляции при полной суперпозиции конфигураций (256473 конфигураций).

5. Алгоритмы решения УШ для колебательного движения.

Известны два метода решения многомерного УШ для колебательного движения в нормальных координатах: вариационный и ССП. Применение метода ССП Хартри-Фока факторизует многомерное уравнение в систему интегродифференциальных уравнений и допускает распараллеливание вычислительного процесса. Каждое из уравнений является УШ для ангармонического осциллятора с эффективным потенциалом. Эти уравнения многократно решаются пока не достигается самосогласованность решения для системы. В случае одномерного ангармонического осциллятора имеем линейное однородное дифференциальное уравнение второго порядка с граничными условиями Дирихле $\psi(\alpha) = \psi(\beta) = 0$, и применение конечно-разностной схемы приводит к алгебраической проблеме собственных значений:

$$(A - KJ)\Psi = 0, \quad (12)$$

где Ψ - вектор-столбец значений для собственных функций на равномерной сетке на отрезке $[\alpha, \beta]$, A - ленточная матрица, структура которой зависит от выражений степени аппроксимации дифференциального оператора рядом оператора центральных разностей, K - величина, пропорциональная собственному значению λ_i , J - единичная матрица. Алгебраическая проблема решается для определения связанных состояний в интервале $[0, \lambda_m]$ спектра собственных значений, при этом в случае исследования высоковозбужденных колебательных состояний необходимо применить повышенную точность аппроксимации дифференциального оператора, приводящую к пентадиагональным матрицам A , и увеличивать число точек дискретизации до 400+600. Выбор оптимального шага, минимального числа точек дискретизации, необходимого порядка аппроксимации происходит путем проведения численного эксперимента при решении УШ с конкретным ангармоническим потенциалом. Само решение состоит из следующих шагов: 1) - преобразование матрицы A к симметрической трехдиагональной вращениями Якоби, 2) - определение собственных значений в заданном интервале с использованием последовательности Штурма и метода деления отрезка пополам, 3) - нахождение соответствующих собственных векторов методом обратной итерации, 4) - преобразование их для исходной матрицы A . Анализ технических характеристик и точности выполнения арифметических операций на универсальном процессоре ЕС-1061 и матричном процессоре ЕС-2706 позволил реализовать следующий алгоритм для решения одномерного УШ с ангармоническим потенциалом на двухпроцессорном комплексе ЕС-1061 - ЕС-2706 в ЛВТА ОИЯИ: первый и четвертый шаги выполняются на процессоре ЕС-1061, а второй и третий - на матричном процессоре ЕС-2706. Важное место в математическом мо-

делировании имеет УШ с симметричным потенциалом, при этом решается уравнение на отрезке $[0, \beta]$ отдельно для симметричных и антисимметричных решений, соответственно, что позволяет уменьшить в два раза порядок матриц при сохранении той же точности решений и существенно уменьшить затраты времени центрального процессора.

При решении уравнений ССП возникает проблема аппроксимации ГПАИ и эффективного потенциала. В связи с этим в качестве модельной задачи было рассмотрено решение прямой спектроскопической задачи для двухатомных молекул при наличии небольшого количества неэмпирических данных о ходе потенциальной функции (ПФ) в области минимума. Имеется несколько ПФ в виде

$$V(\xi) = g_0 \xi^2 \left(1 + \sum_{i=1}^n g_i \xi^i \right), \quad (13)$$

однако среди них нельзя выделить ПФ с достаточной гибкостью, поэтому была построена новая ПФ на основе ряда (13) с использованием ξ в форме

$$\xi(R|p, \alpha) = s(p)(R^p - R_e^p) / (R^p + \alpha R_e^p), \quad (14)$$

где $p \neq 0$, $\alpha \neq -1$, $s(p) = 1$, если $p > 0$, и $s(p) = -1$, если $p < 0$, R_e - равновесное меядерное расстояние. Благодаря введению в $\xi(R|p, \alpha)$ двух нелинейных параметров p и α , новая ПФ обладает высокой гибкостью. Предложенные ранее ПФ Данхэма, Саймонса-Парра-Финлана, Таккаара, Огильве-Типпинга являются частными случаями новой обобщенной ПФ и могут быть получены из (13), (14) путем подстановки соответствующих значений p и α .

Переменную $\xi(R|p, \alpha)$ можно использовать для воспроизведения хода функции электронной энергии.

Результаты аппроксимации с использованием $V_1 = g_0 \xi^2(R|p, \alpha)$ данных неэмпирического расчета Колоса для H_2 показывают высокую степень гибкости ПФ (13) и (14) по отношению к ПФ Данхэма, Саймона-Парра-Финлана, Таккаара, Огильве-Типпинга, а сравнение относительных отклонений от данных Колоса демонстрирует преимущество применения новых ПФ во всей области аппроксимации меядерных расстояний.

На примере молекул HF, CO, HCl исследовано влияние точности анализируемой ПФ на погрешности вычисления спектроскопических постоянных.

Рассмотрен вопрос о выборе узловых точек внутри интервала интерполяции. Для этого проведено сравнение результатов интерполяции с оптимальным выбором узлов (чебышевская интерполяция) с результатами интерполяции по равноотстоящим узлам.

6. Численное моделирование потенциальных поверхностей и динамических характеристик для молекул двуокиси углерода и ряда трехчленных азаетероциклов.

Методом Хартри-Фока с использованием базисного набора [5s3p2d] для каждого атома были рассчитаны электронные волновые функции, значения полных энергий для 56 различных геометрических конфигураций. Расчеты проводились на ЭВМ ЕС-1060, ЕС-1061. На внешних магнитных носителях создан банк результатов расчета для молекулы CO_2 методом ССП, в котором содержатся одно- и двухэлектронные интегралы, матрицы плотности, молекулярные орбитали, матричные элементы соответствующих компонент дипольного момента и др. Общий объем информации в банке данных - около 600 Мбайт. Длины связей O-C варьировались от 108 до 130 пм, а углы O-C-O - от 140° до 180° . Теоретическое значение равновесного расстояния O-C для линейной конфигурации равно 114,57 пм (экспериментальное значение - 116,00 пм). Полная энергия для равновесной конфигурации равна - 187,6784 ат.ед. 56 значений для полных энергий различных геометрических конфигураций, определяющих соответствующие точки на потенциальной поверхности, аппроксимировались аналитически для получения силовых постоянных до четвертого порядка включительно. Вероятностное распределение стандартизованных остатков свидетельствует об отсутствии значительных отклонений расчетных и предсказанных по аппроксимирующему выражению значений ГПАП. Значения отклонений не превышают $4 \cdot 10^{-3}$ ат.ед. Для определения колебательного спектра и колебательных волновых функций решалось УШ в нормальных координатах вариационным методом с использованием до 953 базисных функций для одномерного гармонического осциллятора, при этом двумерный ангармонический осциллятор деформационных колебаний молекулы моделировался двумя одномерными, описывающими колебания изгиба во взаимно перпендикулярных направлениях. Вариационный предел достигается при размерности базиса в 1000 функций.

С целью изучения влияния взаимодействия колебательных мод на спектр были конечно-разностным методом решены УШ для невзаимодействующих ангармонических осцилляторов, описывающих симметричные и антисимметричные валентные колебания. Сравнение результатов показывает, что спектр колебаний воспроизводится с относительной погрешностью, не превышающей 15%. Эти результаты подтверждают применимость в качестве нулевого приближения модели невзаимодействующих одномерных ангармонических осцилляторов.

Для оценки вероятностей переходов между колебательными состояниями v и v' были рассчитаны величины дипольных моментов переходов $d_{vv'}$. Функция дипольного момента была определена аналитической аппроксимацией значений компонент дипольного момента в координатах

симметрии с учетом членов до третьего порядка включительно и последующим представлением в нормальных координатах. Эти данные позволили провести оценку значений коэффициентов Эйнштейна $A_{vv'}$ для спонтанного излучения.

Сравнение теоретических результатов с экспериментальными подтверждает достоверность оценки значений коэффициентов Эйнштейна для экспериментально еще не изученных переходов с высоковозбужденных колебательных состояний.

Далее приведены результаты исследования ГПАП для систем $\text{H}_{6-n}\text{C}_{3-n}\text{N}_n$ и $\text{H}_{4-n}\text{C}_{3-n}\text{N}_n$ при $n = 0+3$ в областях локальных минимумов, соответствующих образованию циклических структур.

Сравнительный анализ изменения длин основных связей относительно ациклических аналогов, содержащих то же число атомов и тип связей, показывает, что в стабильных циклических молекулах наблюдается некоторое укорочение связей C-C (циклопропан, азиридин) либо небольшое удлинение связей C-C и C-N (азиридин, циклопропен, 3Н-диазиридин), что подтверждается существующими экспериментальными данными. В группе малостабильных азаетероциклов, известных как в виде производных, так и незамещенном виде, длины основных связей увеличиваются на 3,9-7,8%. Связи C-N и, особенно, N-N в антиароматических гипотетических гетероциклах растягиваются до 11,0-24,6%, что отражает дестабилизирующий характер $n-\pi$ сопряжения неподеленной электронной пары НЭП атома азота с π -системой двойной связи.

С целью экспериментальной идентификации метастабильных молекул рассчитаны вращательные постоянные и частоты вращательных переходов, а также положения основных линий ИК-поглощения, произведена их идентификация.

С использованием теории РРКМ проведен модельный расчет константы скорости лазерно-индуцированной мономолекулярной реакции - процесс инверсии водорода у атома азота в азиридине.

Одной из важных характеристик для реакций протонирования является значение сродства к протону (СП). Поэтому произведен расчет СП для трехчленных азотсодержащих гетероциклов с использованием БИ 6-31G и частичным учетом электронной корреляции MP2/6-31G и полной оптимизацией геометрических параметров для реагента и результирующего молекулярного иона. Для трех молекул (2-азирина, азиридина и цис-диазиридина) найдены значения СП, большие, чем у аммиака, а наиболее низкие СП, согласно расчетам, должны быть у ненасыщенных гетероциклов при протонировании sp^2 -гибридных атомов азота. Для изучения пространственных характеристик протекания реакции рассчитывался МЭП для изолированной молекулы реагента и средствами машинной графики отображался в соответствующих сечениях для определения величин минимумов МЭП.

Показана роль остовных орбиталей в формировании МЭП, на что указывает факт наличия линейной зависимости между значениями энергий одноэлектронных уровней соответствующих атомных орбиталей и величинами минимумов МЭП. Изучена зависимость между первыми потенциалами ионизации, энергиями основных орбиталей и значениями СП, показано, что повышение ионизационных потенциалов пропорционально понижает СП.

Структурный анализ изменения длин остовных связей при протонировании показал, что координация НЭП атомов азота ведет к укорочению связей метастабильных циклов, что может быть использовано при синтезе данных молекул, в то время как протонирование антиароматических 2Н-азирина и 1Н-диазирина по атомам углерода ведет к переходу в более стабильные циклические изомеры. Триазирин, существование которого в нейтральном виде маловероятно, должен соответствовать неглубокому минимуму ГПАП в протонированной форме.

С целью обоснования возможности образования протонированных молекул трехчленных азаетероциклов в условиях плотных межзвездных облаков изучены наиболее выгодные каналы образования путем ион-молекулярных реакций.

7. Спектроскопические и термодинамические характеристики молекулярных ионов и кластерный подход к моделированию оптических свойств конденсированного состояния.

При исследовании двукратных ионов простейших углеводородов в качестве базисных функций для углерода использовались хартри-фоковские решения для основного состояния иона углерода, аппроксимированные функциями гауссовского типа ($1s6p$), которые контрактировались в $[2s1p]$, а для атомов водорода - базис Кузинага-Даннинга ($4s/[4s]$). На ЭМ ЕС-1060 проведена оптимизация геометрических параметров структур (последовательно минимизируя полную энергию по соответствующим внутренним координатам до тех пор, пока разность полных энергий на последовательных шагах не превышала 10^{-6} ат.ед.). Проведено исследование влияния электронной корреляции на значения равновесных геометрических параметров, и для некоторых случаев они были переоптимизированы с учетом электронной корреляции. Точность определенных длин связей не хуже 5 ± 10 пм и угол - $0,2^\circ \pm 0,3^\circ$.

Проведенное изучение относительной стабильности изомеров показывает, что абсолютным минимумам ГПАП исследованных карбодикатионов соответствуют синглетные $CH_2^{2+}(D_{\infty h})$, $CH_4^{2+}(D_{4h})$, $C_2H_4^{2+}(D_{2d})$, $C_2H_6^{2+}(C_{2v})$, $C_3H_2^{2+}(D_{\infty h})$ и триплетные $C_2H_2^{2+}(D_{\infty h})$ структуры. По определенным геометрическим параметрам для наиболее устойчивых изомеров в случае изотопов ^{12}C и 1H рассчитаны вращательные постоянные, решена прямая колебательная задача и получен спектр гармонических колеба-

тельных частот, приведено отнесение частот по типам симметрии колебаний, вычислена энергия нулевых колебаний.

Были рассчитаны фрагменты поверхностей потенциальной энергии основных состояний молекулярных ионов He_2F^+ , Ne_2F^+ , Ar_2F^+ и найдено, что глобальный минимум полной энергии этих ионов соответствует линейной симметричной конформации. Для этой конформации выполнена оптимизация геометрии. Проведен расчет энергий возможных продуктов диссоциации и на основе этих данных вычислены относительные энергии связей He_2F^+ , Ne_2F^+ , Ar_2F^+ . При исследовании молекулярных ионов гидридов инертных газов: ArH_2^+ , ArH_3^+ , NeH_3^+ , $ArHNe^+$ для предварительных расчетов использовался базис $STO-6G$, а дальнейшее уточнение результатов выполнялось с помощью базиса $(9s6p)/[7s3p]$ для Ar , $(7s3p)/[4s2p]$ для Ne и $(5s)/[3s]$ для H . Для ArH_2^+ найдено, что минимум полной энергии соответствует линейной асимметричной конформации: $(Ar-H-H)^+$, при этом равновесные меядерные расстояния $R(Ar-H) = 160$ пм и $R(H-H) = 104$ пм. Изучены особенности ГПАП основного состояния ArH_3^+ для линейной симметричной конформации и конформации равнобедренного треугольника.

Исследование ГПАП основного состояния ArH_3^+ показало, что этот молекулярный ион в сущности является комплексом $Ar \dots H_3^+$, причем расстояние между ядрами во фрагменте (H_3) изменяется незначительно по сравнению со свободным ионом H_3^+ , а атом Ar находится в плоскости (H_3) на оси симметрии (H_3) . Расстояние от Ar до ближнего атома H : $R(Ar-H) = 218$ пм.

Проведенные расчеты показали, что в основном состоянии NeH_3^+ имеет геометрическую структуру, схожую со структурой ArH_3^+ . Расстояние от Ne до ближнего атома H равно 182 пм.

Молекулярный ион $ArHNe^+$ в основном состоянии имеет линейную конформацию, причем атом H расположен между двумя атомами инертных газов. Значения равновесных расстояний: $R(Ar-H) = 145$ пм, $R(H-Ne) = 143$ пм.

Обсужден вопрос о стабильности исследуемых молекулярных ионов. Показано, что линейные ионы He_3^{2+} и He_4^{2+} являются метастабильными и образуются как промежуточные кластеры в реакциях $He_2^{2+} + He \rightarrow He_3^{2+}$, $He_3^{2+} + He \rightarrow He_4^{2+} \rightarrow 2He_2^+$.

Далее проведено моделирование спектральных характеристик ионных кристаллов с примесными атомами группы редкоземельных (РЗ) элементов и их комплексных соединений путем изучения кластеров, состоящих из центрального РЗ иона и атомов ближнего окружения. Были рассмотрены кристаллы типа фторидов с примесными РЗ ионами Sr^{3+} , Eu^{2+} и тетраацетилацетонат трехвалентного европия в конденсированном состоянии. Радиальные части $4f$, $5d$, $6s$, $6p$ базисных функций для центрального

РЗ иона определялись численным решением радиального УШ с универсальным потенциалом Гашпара и с учетом кулоновской асимптотики для ионизированных атомов.

В задаче самосогласования по заряду в базисный набор не включались $4f$ функции, так как значения групповых интегралов перекрытия с $4f$ функциями оказались намного меньше других. В результате расчета получено распределение электронной плотности для кластеров, которое в случае тетраацетилацетоната европия $[Eu(ACA)_4]^-$ хорошо коррелирует с экспериментальными ИК-частотами соответствующих химических связей. С использованием теории кристаллического поля и полученных значений для распределения зарядов на атомах проведено исследование влияния симметрии поля на расщепление возбужденных d -уровней Ce^{3+} и Eu^{2+} в кристаллах типа фторидов, на тонкую структуру люминесцентного спектра $[Eu(ACA)_4]^-$.

В рамках фононного механизма сверхпроводимости рассмотрено влияние изотопического замещения на соответствующие колебательные моды в цепочках $Cu-O$ в $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ с использованием модельного кластера $(Cu-O-Cu)^{2+}$. Для кластера методом ССП с псевдопотенциалом были рассчитаны значения в сечении ГПАП для асимметричного валентного колебания и определены силовые постоянные до шестого порядка включительно. Рассчитанные значения ГПАП в сечении, соответствующего деформационному колебанию изгиба, показали, что линейная конфигурация не соответствует минимуму энергии и является переходным состоянием. Поэтому потенциал для квазилокальной мягкой моды поперечного колебания атомов O^{16} , O^{18} в цепочках моделировался симметричным двухямным потенциалом вида $-Ax^2 + Bx^4 + A^2/4B$.

Распределение электронной плотности в кластере показывает значительную долю ковалентности в высокотемпературных сверхпроводниках.

На двухпроцессорном комплексе ЦЕК ОИЯИ, состоящем из ЕС-1061 и матричного процессора ЕС-2706 с использованием разработанных алгоритмов решения УШ при помощи численного эксперимента, были исследованы особенности изменения энергетического спектра, матричных элементов дипольного и квадрупольного моментов для колебательных состояний мягкой квазилокальной моды в зависимости от параметров двухямного потенциала и определена область применимости двухуровневой модели для описания электрон-фононного взаимодействия. В рамках этой модели изучено влияние изотопического замещения на температуру сверхпроводимости T_c . Непосредственным решением УШ с ангармоническим потенциалом асимметричного колебания кластера исследовано влияние изотопического состава на спектральные характеристики высокочастотной моды.

Основной материал диссертации опубликован в работах:

- I. Александров Б.С., Болотин А.Б., Пошонайте Н.П., Ракаускас Р.И., Шутуров В.К. Многоцентровые интегралы. - ВГУ: Вильнюс, 1974. - 219 с. (Деп. в ВИНТИ от 13.03.75 г., № 701-71).
2. Вилкас М.И., Ракаускас Р.И., Шулскус Ю.К. Алгоритмы и программы решения задач квантовой механики молекул на ЭВМ ЕС. Вычисление потенциала взаимодействия в задачах рассеяния электронов линейными молекулами. - Вильнюс: ВГУ, 1988. - 70 с.
3. Ракаускас Р.И., Пошонайте Н.П., Болотин А.Б. К вопросу о вычислении многоцентровых интегралов в теории сложных молекул. III. Трех- и четырехцентровые интегралы // Лит.физ.сб., 1968. Т.8, № 1/2. С.107-118.
4. Литинский А.О., Ракаускас Р.И. Программа вычисления сил осцилляторов электронных переходов для плоских молекул // ТЭХ. 1968. Т.4, вып.2. С.287-288.
5. Литинский А.О., Бальявичус М.З., Ракаускас Р.И. Программа расчета комплексных соединений расширенным методом Вольфсберга-Гельмгольца. Вариант II // ТЭХ. 1968. Т.4, вып.5. С.713-714.
6. Litinskij A., Rakauskas R., Batarūnas J., Glembockis J. An extended Wolfsberg-Helmholz calculation on Eu acetylacetonate // Int.J.Quant.Chem. 1969. V.3, No.3. P.373-376.
7. Литинский А.О., Батарунас И.В., Ракаускас Р.И., Глембоцкий И.И. Теоретическое исследование электронной структуры тетраацетилацетоната европия // ЖСХ. 1969. Т.10, № 6. С.1058-1062.
8. Литинский А.О., Ракаускас Р.И., Батарунас И.В. Применение полуэмпирического метода МО ЛКАО к расчету систем, содержащих редкоземельные атомы // Второй семинар по спектроскопии и свойствам люминофоров, активированных редкими землями. ИРЭ АН СССР. М., 1969. С.143-148.
9. Anisimov F., Rakauskas R., Dagys R. Crystal field in $CaF_2:Tm^{III}$ // Phys.Stat.Sol. 1969. V.35. K75-K76.
10. Нарушис Ю.П., Литинский А.О., Ракаускас Р.И., Батарунас И.В. Теоретическое исследование параметров, определяющих интенсивность люминесцентных спектров редких земель в ионно-ковалентном хелатном комплексе // Опт. и спектр. 1969. Т.27, вып.2. С.282-286.
- II. Литинский А.О., Нарушис Ю.П., Батарунас И.В., Ракаускас Р.И. Об электронной структуре и некоторых оптических свойствах металлорганического комплекса европия / Спектроскопия. Методы и применения. Труды УИ Сиб. совещ. по спектроскопии. Томск, 1968 г. - М.: Наука, 1973. С.202-204.

12. Болотин А.Б., Миколайтене Н.П., Ракаускас Р.И., Шуркус А.А. Теоретическое исследование стабильности молекулярных ионов Ne_2^{2+} , Ne_3^{2+} , Ne_4^{2+} // Лит.физ.сб. 1982. Т.22, № 4. С.34-40.
13. Шуркус А.А., Ракаускас Р.И., Болотин А.Б. Вычисление спектроскопических постоянных двухатомных молекул методом дифференцирования функции потенциальной энергии // Лит.физ.сб. 1983. Т.23, № 4. С.42-50.
14. Башис С.А., Болотин А.Б., Миколайтене Н.П., Ракаускас Р.И., Шулькус Ю.К. Система графического представления статического потенциала взаимодействия двухатомных молекул с точечным зарядом в ОСТ базе. - В кн.: Конференция по квантовой химии. 20-22 сентября 1983 г. Тез. докл. - Днепропетровск, 1983, с.85.
15. Шуркус А.А., Ракаускас Р.И., Болотин А.Б. Неэмпирические расчеты молекулярных ионов ArH_2^+ , Ar_2H^+ и ArH_3^+ // Лит.физ.сб. 1984. Т.24, № 1. С.29-37.
16. Šurkus A.A., Rakauskas R.J., Bolotin A.B. New aspects of applying the Dunham analysis // J.Mol.Struct. 1984. V.115. P.379-382.
17. Šurkus A.A., Rakauskas R.J., Bolotin A.B. The generalized potential energy function for diatomic molecules // Chem.Phys.Lett. 1984. V.105, No.3. P.291-294.
18. Шуркус А.А., Ракаускас Р.И., Болотин А.Б. Теоретическое исследование молекулярных ионов, содержащих атомы инертных газов и фтор. - Шауляй, 1984. - II с. (Деп. в Лит НИИТИ 23.03.84 г., № I2I3).
19. Шуркус А.А., Ракаускас Р.И., Болотин А.Б. Применение потенциала Такааара для вычисления спектроскопических характеристик двухатомных молекул // Лит.физ.сб. 1985. Т.25, № 3. С.129-130 (Деп. в ЛитНИИТИ 10.04.84 г., № I2I5-I4-84. - 23 с.).
20. Šurkus A.A., Rakauskas R.J., Bolotin A.B. Application of the generalized potential energy function for solving the inverse spectroscopic problem for diatomic molecules // Chem.Phys.Lett. 1986. V.126, No.3/4. P.356-360.
21. Заворуев С.М., Пивовар В.А., Ракаускас Р.И., Шулькус Ю.К. Теоретический расчет коэффициентов Эйнштейна новых колебательных переходов в молекуле CO_2 // Опт. и спектр. 1986. Т.6I, вып.3. С.44I-444.
22. Болотин А.Б., Заворуев С.М., Миколайтене Н.П., Ракаускас Р.И., Шулькус Ю.К., Пивовар В.А., Белов С.Н. Теоретическое исследование стабильности спектроскопических постоянных и термодинамических функций простейших карбодиазидов // Лит.физ.сб. 1986. Т.26, № 6. С.68I-692.

23. Заворуев С.М., Ракаускас Р.-И.И. Ab initio исследование трехчленных азотосодержащих гетероциклов. I. Структуры и колебательный анализ ненасыщенных циклов // Лит.физ.сб. 1987. Т.27, № 1. С.1I5-II7 (Деп. в ЛитНИИТИ 1I.04.86 г., № I6I7, Лх-86. - 48 с.).
24. Заворуев С.М., Ракаускас Р.-И.И. Ab initio исследование трехчленных азотосодержащих гетероциклов. II. Структуры и колебательный анализ насыщенных циклов // Лит.физ.сб. 1987. Т.27, № 1. С.1I7-I20 (Деп. в ЛитНИИТИ 14.04.86 г., № I6I8, Лх-86. - 45 с.).
25. Заворуев С.М., Ракаускас Р.-И.И. Ab initio исследование трехчленных азотосодержащих гетероциклов. III. Инверсионные барьеры // Лит.физ.сб. 1987. Т.27, № 2. С.24I-242 (Деп. в ЛитНИИТИ 15.04.86 г., № I6I9, Лх-86. - 22 с.).
26. Заворуев С.М., Ракаускас Р.-И.И., Шулюкус Ю.К. Ab initio исследование трехчленных азотосодержащих гетероциклов. IV. Молекулярный электростатический потенциал // Лит.физ.сб. 1987. Т.27, № 2. С.243-245 (Деп. в ЛитНИИТИ 16.04.86 г., № I620, Лх-86. - 39 с.).
27. Заворуев С.М., Ракаускас Р.-И.И. Ab initio исследование трехчленных азотосодержащих гетероциклов. V. Средство к протону // Лит.физ.сб. 1987. Т.27, № 2. С.245-247.
28. Заворуев С.М., Мамедова Н.А., Ракаускас Р.-И.И. Модельные расчеты констант скоростей лазериндуцированных мономолекулярных реакций // Лит.физ.сб. 1988. Т.28, № 1. С.99-100.
29. Galbaatar T., Rakauskas R., Šulskus J. Isotope effect ($^{16}O-^{18}O$) in the anharmonic model of high- T_c superconductors // JINR Rapid Commun. No.4 [30] - 88. Dubna, 1988. P.28-34.
30. Galbaatar T., Rakauskas R., Šulskus J. Numerical simulation of the isotope effect in the high- T_c superconductors // JINR Commun. E17-88-382, Dubna, 1988. P.11.
31. Galbaatar T., Rakauskas R., Šulskus J. Cu-O chain in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ and the phonon mechanism of high- T_c superconductors // JINR Commun. E17-88-624, Dubna, 1988. P.10.
32. Plakida N.M., Aksenov V.L., Galbaatar T., Rakauskas R.-J., Dreshsler S.-L., Stamenkovič S. On the explanation of anomalies in inelastic neutron scattering by high- T_c superconductors // JINR Commun. E17-88-822, Dubna, 1988. P.12.
33. Ракаускас Р.И. Параллельные вычисления в квантовой механике молекул / Вычислительная физика и математическое моделирование. Тез. докл. - М.: Изд-во УДН, 1989. С.76-78.

Рукопись поступила в издательский отдел
14 апреля 1990 года.