

## СИСТЕМА МАТРИЧНО-ВЕКТОРНЫХ УРАВНЕНИЙ В МНОГОКОНФИГУРАЦИОННОМ МЕТОДЕ ХАРТРИ–ФОКА

М. С. Лицарев, О. В. Иванов

*В рамках многоконфигурационной процедуры Хартри–Фока предложен метод нахождения радиальных частей одноэлектронных функций, входящих в состав многоэлектронного базиса. Решение уравнений Хартри–Фока сведено к решению системы матрично-векторных уравнений, сформулированы правила построения этих уравнений и найдена устойчивая численная схема их решения.*

**Ключевые слова:** многоконфигурационный метод Хартри–Фока матрично-векторного уравнения.

Многоконфигурационный метод Хартри–Фока (МКХФ-метод) применяется во многих областях физики конденсированного состояния вещества, квантовой химии, атомной спектроскопии, как правило в тех случаях, когда необходимо достичь высокой точности расчетов электронной структуры атомов или ионов.

Являясь вариационным, МКХФ-метод требует решения системы интегродифференциальных уравнений. Применение конечно-разностных схем [1, 2] не может гарантировать в общем случае сходимости решения на отдельном шаге итерационного МКХФ-процесса, а получаемые таким способом волновые функции не обладают заданной степенью гладкости, что необходимо для ряда твердотельных приложений (например, при построении псевдопотенциалов [4, 5]). Существующие методы решения уравнений Хартри–Фока, основанные на разложении по наборам базисных функций [6] (в которых, как правило, используются слэтеровские или гауссовы орбитали) не всегда позволяют решить уравнения Хартри–Фока–Рутана [7] с заданной точностью.

Получение МКХФ-уравнений при расширении многоэлектронного базиса и, соответственно, при увеличении числа одноэлектронных состояний, которые необходимо определять, является отдельной, и при том весьма трудоемкой задачей. В случае метода Хартри–Фока, вывод уравнений осуществляется аналитически [1–3]. МКХФ-уравнения

строятся на основе уравнений Хартри–Фока по усложненным правилам [8], которые с алгоритмической точки зрения крайне сложно формализовать и обобщить для случая произвольного многоэлектронного базиса.

Поэтому представляет практический интерес построить такую вычислительную схему, в рамках которой нахождение решения МКХФ-уравнений гарантировалось бы определенными математическими критериями, которая обладала бы простотой реализации и легко обобщалась бы на случай произвольного расширения многоэлектронного базиса.

В данной работе для определения одноэлектронных состояний, входящих в многоэлектронный МКХФ-базис, получена система матрично-векторных уравнений и показано, что она эквивалентна уравнениям МКХФ-метода. Для этой системы разработаны алгоритмы построения матрично-векторных уравнений, найден итерационный быстро сходящийся метод решения для случая произвольного многоэлектронного базиса. Приводятся примеры расчетов для различных атомов.

*Постановка задачи.* Рассмотрим нерелятивистское уравнение Шредингера для атома с зарядом  $Z$  и числом электронов  $N$ , которое в атомных единицах имеет вид

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - Z \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi(q) = E\Psi(q). \quad (1)$$

Здесь  $\mathbf{r}_i$  - радиус-вектор  $i$ -го электрона,  $r_i = |\mathbf{r}_i|$ ,  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ ,  $q = \{q_1, q_2, \dots, q_N\}$ . Через  $q_i$  обозначена совокупность радиус-вектора  $\mathbf{r}_i$  и спиновой переменной  $\sigma_i$ , которую, несмотря на то, что уравнение (1) явным образом не зависит от спина, приходится вводить вследствие принципа Паули [9].

Обычно в МКХФ-методе решение уравнения (1) ищется в виде конечного разложения по многоэлектронному CSF-базису (configuration state functions) [1]

$$\Psi(q) = \sum_{j=1}^{j_{\max}} C_j \Phi_j(q). \quad (2)$$

Каждый его элемент  $\Phi_j(q)$  соответствует определенной электронной конфигурации

$$[(n_1 l_1)^{w_1} (n_2 l_2)^{w_2} \dots (n_v l_v)^{w_v}]_j \quad (3)$$

с числом оболочек  $v$  и числом электронов  $w_i$  на  $i$ -ой оболочке,  $\sum_{i=1}^v w_i = N$ , и представляет собой линейную комбинацию слетеровских детерминантов

$$\Phi_j(q) = \sum_{k=1}^{K_j} A_k^j |\det \alpha_1^{k,j} \dots \alpha_N^{k,j}\rangle. \quad (4)$$

Детерминант Слэтера здесь и далее обозначен через

$$|det \alpha_1 \dots \alpha_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\tau} \varepsilon_{\tau} \prod_{i=1}^N \psi_{\alpha_{\tau i}}(q_i), \quad (5)$$

суммирование ведется по всем возможным перестановкам  $\tau$  индексов,  $\varepsilon_{\tau} = \pm 1$ , если перестановка  $\tau$  четная или нечетная соответственно.

Одноэлектронное состояние

$$\psi_{\alpha}(q) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \chi_{m_s}(\sigma) \quad (6)$$

в обозначениях Дирака записывается в виде

$$|\alpha\rangle = |nlm_l m_s\rangle. \quad (7)$$

Здесь  $n$  – главное квантовое число,  $l$  – орбитальный угловой момент (азимутальное квантовое число),  $m_l$  – магнитное квантовое число,  $m_s$  – проекция спина на выделенную ось  $z$ . В выражении (6) переменные  $(r, \theta, \phi)$  обозначают сферические координаты,  $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$  – сферическая функция [10],  $\chi_{m_s}(\sigma)$  – спиновая часть одноэлектронного состояния.

В данной работе предполагаются известными [11] число  $j_{\max}$ , входящее в формулу (2), коэффициенты  $A_k^j$  и наборы квантовых чисел  $\alpha_1^{j,k}, \dots, \alpha_N^{j,k}$  одноэлектронных состояний, формирующих слэтеровские детерминанты в выражении (4);  $\forall j \in [1, j_{\max}]$ ,  $\forall k \in [1, K_j]$ . Кроме этого, предполагается, что неизвестные коэффициенты  $C_j$  разложения (2) определяются в рамках самосогласованной МКХФ-процедуры стандартным способом [1].

Таким образом, необходимо определить все неизвестные радиальные функции  $P_{nl}(r)$  с различными  $nl$ , входящие в базис (4). При этом, так как волновые функции (6) ортонормированы, на радиальные функции  $P_{nl}(r)$  налагаются дополнительные условия ортонормировки

$$\int_0^{\infty} P_{nl}(r) P_{n'l}(r) dr = \delta_{nn'}, \quad l = 0, 1 \dots l_{\max}. \quad (8)$$

*Одночастичный базис.* Будем искать одночастичные радиальные функции  $P_{nl}(r)$  в виде подкласса функций, представимых в виде конечного разложения

$$P_{nl}(r) = \sum_{k=0}^{K_{max}^l} b_k^{nl} Q_{kl}(r) \quad (9)$$

по ортонормированному базису

$$Q_{kl}(r) = \sqrt{\frac{k!}{(k+2l+2)!}} r^{l+1} e^{-\frac{r}{2}} L_k^{2l+2}(r). \quad (10)$$

Здесь  $L_n^\alpha(x)$  – многочлены Чебышева–Лагерра [10, 12],  $l \in [0, l_{\max}]$ . Базис (9) применяется при решении различных задач математической физики [12].

Физический смысл радиальных функций  $P_{nl}(r)$  состоит в том, что они соответствуют распределению электронной плотности в атоме, которая экспоненциально спадает при увеличении радиуса  $r$  [9]. Поэтому при проведении вычислений там, где функции  $P_{nl}(r)$  необходимо использовать в явном виде, область  $r \in [0, \infty)$  заменяется областью  $r \in [0, r_{\max}]$ .

*Вариационные соотношения.* В выражение для полной энергии  $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$  уравнения (1) в соответствие с общими правилами вычисления матричных элементов многоэлектронного нерелятивистского гамильтониана между слэтеровскими детерминантами [3, 6] входят одноэлектронные

$$I_{ab} = \int_0^\infty P_{n_a l}(r) \hat{D}_l P_{n_b l}(r) dr, \quad \hat{D}_l = -\frac{d^2}{2dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r}, \quad (11)$$

где  $l_a = l_b = l$  за счет произведения сферических гармоник,  $a = \{nl\}$ , и двухэлектронные интегралы

$$R_{abcd}^k = \iint P_a(r_1) P_b(r_2) P_c(r_1) P_d(r_2) \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} dr_2 dr_1. \quad (12)$$

Последние записываются как

$$R_{abcd}^k = \int_0^\infty P_a(r_1) P_c(r_1) \frac{1}{r_1} Y_{bd}^k(r_1) dr_1 = \int_0^\infty P_b(r_2) P_d(r_2) \frac{1}{r_2} Y_{ac}^k(r_2) dr_2, \quad (13)$$

с помощью обозначения

$$Y_{ab}^k(r_1) = r_1 \int \frac{r_2^k}{r_2^{k+1}} P_{n_a l_a}(r_2) P_{n_b l_b}(r_2) dr_2, \quad (14)$$

которое после элементарных упрощений принимает вид

$$Y_{ab}^k(r_1) = \int_0^{r_1} \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^k P_{n_a l_a}(r_2) P_{n_b l_b}(r_2) dr_2 + \int_{r_1}^\infty \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^{k+1} P_{n_a l_a}(r_2) P_{n_b l_b}(r_2) dr_2. \quad (15)$$

Подставляя разложение (9) в подынтегральные выражения (11) и (12) и производя варьирование по коэффициентам  $b_{k_0}^{n_{i_0} l_0}$ , получаем

$$\frac{\partial I_{ab}[\{b_k^{nl}\}]}{\partial b_{k_0}^{n_{i_0} l_0}} = \delta_l^{l_0} \sum_{k=1}^{K_{\max}^l} \xi_{kk_0}^l (\delta_{n_a}^{n_{i_0}} b_k^{n_b l} + \delta_{n_b}^{n_{i_0}} b_k^{n_a l}), \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial R_{abcd}^k [\{b_k^{nl}\}]}{\partial b_{k_0}^{n_0 l_0}} &= \delta_{l_a}^{l_0} \delta_{n_a}^{n_0} \sum_{k_1=1}^{K_{\max}^{l_c}} \eta_{k_0 k_1}^{l_a l_c, k, b d} b_{k_1}^{n_c l_c} + \delta_{l_b}^{l_0} \delta_{n_b}^{n_0} \sum_{k_1=1}^{K_{\max}^{l_d}} \eta_{k_0 k_1}^{l_b l_d, k, a c} b_{k_1}^{n_d l_d} + \\ &+ \delta_{l_c}^{l_0} \delta_{n_c}^{n_0} \sum_{k_1=1}^{K_{\max}^{l_a}} \eta_{k_0 k_1}^{l_c l_a, k, b d} b_{k_1}^{n_a l_a} + \delta_{l_d}^{l_0} \delta_{n_d}^{n_0} \sum_{k_1=1}^{K_{\max}^{l_b}} \eta_{k_0 k_1}^{l_d l_b, k, a c} b_{k_1}^{n_b l_b}. \end{aligned} \quad (17)$$

Здесь

$$\xi_{k_1 k_2}^l = \int_0^\infty Q_{k_1 l}(r) \hat{D}_l Q_{k_2 l}(r) dr = \xi_{k_2 k_1}^l, \quad (18)$$

$$\eta_{k_1 k_2}^{l_1 l_2, k, ab} = \int Q_{k_1 l_1}(r) Q_{k_2 l_2}(r) \frac{1}{r} Y_{ab}^k(r) dr, \quad (19)$$

при этом

$$\eta_{k_1 k_2}^{l_1 l_2, k, ab} = \eta_{k_2 k_1}^{l_2 l_1, k, ab}, \quad \text{но, вообще говоря, } \eta_{k_1 k_2}^{l_1 l_2, k, ab} \neq \eta_{k_2 k_1}^{l_1 l_2, k, ab}. \quad (20)$$

Входящее в функцию Лагранжа условие ортонормировки (8)

$$G[\{b_k^{nl}\}] = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{\substack{i=1 \\ j=i}}^{N_{\max}^l} \lambda_{ij}^l \left( \sum_{k_1=1}^{K_{\max}^l} b_{k_1}^{n_i l} b_{k_1}^{n_j l} - \delta_{ij} \right). \quad (21)$$

при варьировании по  $b_{k_0}^{n_{i_0} l_0}$  дает следующий вклад в уравнение на коэффициенты  $b$ .

$$\frac{\partial G[\{b_k^{nl}\}]}{\partial b_{k_0}^{n_{i_0} l_0}} = \sum_{s=1}^{N_{\max}^{l_0}} \lambda_{s i_0}^{l_0} (1 + \delta_{i_0}^s) b_{k_0}^{n_s l_0}. \quad (22)$$

Атом гелия в состоянии  $^1S$ . Рассмотрим, в качестве примера, систему матрично-векторных уравнений для атома гелия в основном состоянии в базисе, состоящем из четырех конфигураций  $\{1s^2, 1s2s, 2s^2, 2p^2\}$ . В этом случае существует четыре базисных состояния (4)

$$\Phi_1(q_1, q_2) = |\det 100\downarrow, 100\uparrow\rangle, \quad (23)$$

$$\Phi_2(q_1, q_2) = -\frac{1}{\sqrt{2}} |\det 100\downarrow, 200\uparrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |\det 100\uparrow, 200\downarrow\rangle, \quad (24)$$

$$\Phi_3(q_1, q_2) = |\det 200\downarrow, 200\uparrow\rangle, \quad (25)$$

$$\Phi_4(q_1, q_2) = -\frac{1}{\sqrt{3}} |\det 21-1\downarrow, 211\uparrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} |\det 21-1\uparrow, 211\downarrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} |\det 210\downarrow, 210\uparrow\rangle. \quad (26)$$

Полная энергия системы имеет вид

$$\begin{aligned}
E = & (2C_1^2 + C_2^2)I_{10,10} + (2C_3^2 + C_2^2)I_{20,20} - 2\sqrt{2}(C_1C_2 + C_2C_3)I_{10,20} + 2C_4^2I_{21,21} + \\
& + C_1^2R_{10,10,10,10}^0 + C_3^2R_{20,20,20,20}^0 - 2\sqrt{2}C_1C_2R_{10,10,10,20}^0 - 2\sqrt{2}C_2C_3R_{10,20,20,20}^0 + \\
& + C_2^2R_{10,20,10,20}^0 + (C_2^2 + 2C_1C_3)R_{10,10,20,20}^0 + C_4^2R_{21,21,21,21}^0 + \frac{2}{5}C_4^2R_{21,21,21,21}^2 + \\
& + \frac{2}{\sqrt{3}}C_1C_4R_{10,10,21,21}^1 - \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}}C_2C_4R_{10,20,21,21}^1 + \frac{2}{\sqrt{3}}C_3C_4R_{20,20,21,21}^1.
\end{aligned} \tag{27}$$

Ей соответствует система матрично-векторных уравнений

$$A_{11}\mathbf{b}^{10} + A_{12}\mathbf{b}^{20} + A_{13}\mathbf{b}^{21} = -2\lambda_{11}^0\mathbf{b}^{10} - \lambda_{12}^0\mathbf{b}^{20}, \tag{28}$$

$$A_{21}\mathbf{b}^{10} + A_{22}\mathbf{b}^{20} + A_{23}\mathbf{b}^{21} = -\lambda_{12}^0\mathbf{b}^{10} - 2\lambda_{22}^0\mathbf{b}^{20}, \tag{29}$$

$$A_{31}\mathbf{b}^{10} + A_{32}\mathbf{b}^{20} + A_{33}\mathbf{b}^{21} = -2\lambda_{11}^1\mathbf{b}^{21}, \tag{30}$$

где матрицы, стоящие перед векторами  $\mathbf{b}^{nl}$ , равны

$$(A_{11})_{ij} = 2(2C_1^2 + C_2^2)\xi_{ij}^0 + 4C_1^2\eta_{ij}^{00,0,1010} - 4\sqrt{2}C_1C_2\eta_{ij}^{00,0,1020} + 2C_2^2\eta_{ij}^{00,0,2020}, \tag{31}$$

$$\begin{aligned}
(A_{12})_{ij} = & -2\sqrt{2}(C_1C_2 + C_2C_3)\xi_{ij}^0 - 2\sqrt{2}C_1C_2\eta_{ij}^{00,0,1010} - \\
& - 2\sqrt{2}C_2C_3\eta_{ij}^{00,0,2020} + 2(C_2^2 + 2C_1C_3)\eta_{ij}^{00,0,1020},
\end{aligned} \tag{32}$$

$$(A_{13})_{ij} = \frac{4}{\sqrt{3}}C_1C_4\eta_{ij}^{01,1,1021} - \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}}C_2C_4\eta_{ij}^{01,1,2021}, \tag{33}$$

$$(A_{22})_{ij} = 2(2C_3^2 + C_2^2)\xi_{ij}^0 + 4C_3^2\eta_{ij}^{00,0,2020} - 4\sqrt{2}C_2C_3\eta_{ij}^{00,0,1020} + 2C_2^2\eta_{ij}^{00,0,1010}, \tag{34}$$

$$(A_{23})_{ij} = -\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}}C_2C_4\eta_{ij}^{01,1,1021} + \frac{4}{\sqrt{3}}C_3C_4\eta_{ij}^{01,1,2021}, \tag{35}$$

$$(A_{33})_{ij} = 4C_4^2\xi_{ij}^1 + 4C_4^2\eta_{ij}^{11,0,2121} + \frac{8}{5}C_4^2\eta_{ij}^{11,2,2121}. \tag{36}$$

При этом  $A_{12} = A_{21}$ ,  $(A_{13})^T = A_{31}$  и  $(A_{23})^T = A_{32}$ . Кроме этого необходимо понимать, что размерность  $K_{\max}^{l_0}$  векторов  $\mathbf{b}^{10}$  и  $\mathbf{b}^{20}$ , вообще говоря, отличается от размерности  $K_{\max}^{l_1}$  вектора  $\mathbf{b}^{21}$ , то есть матрицы  $A_{13}$  и  $A_{23}$  – прямоугольные.

*Решение системы матрично-векторных уравнений.* Рассмотрим систему матрично-векторных уравнений, записанную в общем виде

$$\sum_{j=1}^m A_{ij} \mathbf{x}_j = \sum_{k=k_{\min}(i)}^{k_{\max}(i)} \lambda_{v(i)k}^{l_i} \mathbf{x}_k, \quad k_{\min}(i) \leq v(i) \leq k_{\max}(i), \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (37)$$

Векторы  $\mathbf{x}_j$ , число которых предполагается равным  $m$ , представляют собой коэффициенты разложения атомных волновых функций (9):  $\mathbf{x}_j \leftrightarrow \mathbf{b}^{nl}$  (в примере данной работы  $\mathbf{x}_1 \leftrightarrow \mathbf{b}^{10}$ ,  $\mathbf{x}_2 \leftrightarrow \mathbf{b}^{20}$ ,  $\mathbf{x}_3 \leftrightarrow \mathbf{b}^{21}$ ) и считаются упорядоченными по  $l$  – орбитальному квантовому числу, так что  $(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) = \delta_{ij}$  и  $l_i = l_j = \text{const}$ ,  $\forall i, j \in [k_{\min}(i), k_{\max}(i)]$ .

Система (37) представляет собой задачу на собственные значения в некотором обобщенном смысле. А именно, требуется найти такие попарно для каждого  $l$  ортонормированные векторы  $\mathbf{x}_j$  и отвечающие им обобщенные собственные числа  $\lambda_{ij}^{l_i}$ , чтобы выполнялись все равенства системы (37). Практически, размерности векторов  $\mathbf{x}_j$  равны приблизительно 100. Это означает, что необходимо решать систему уравнений с числом переменных от 100 до 1000, что осуществимо только численно, с использованием ЭВМ.

Будем искать решение с помощью итерационного алгоритма, который построим следующим образом. Введем величины

$$\mathbf{q}_i = \sum_{j=1}^n A_{ij} \mathbf{x}_j, \quad (38)$$

$$\mathbf{d}\mathbf{q}_i = \mathbf{q}_i - \sum_{k=k_{\min}(i)}^{k_{\max}(i)} (\mathbf{q}_i, \mathbf{x}_k) \mathbf{x}_k. \quad (39)$$

Геометрический смысл невязки  $\mathbf{d}\mathbf{q}_i$  заключается в том, что она представляет собой вектор, ортогональный подпространству  $Span(\mathbf{x}_j)$ , определяемому базисом, состоящим из векторов  $\mathbf{x}_j$ ,  $j \in [k_{\min}(i), k_{\max}(i)]$ . Тогда, если набор  $\{\mathbf{x}_j\}_{j=1}^m$  – решение, то каждый вектор  $\mathbf{q}_i$  лежит только в пространстве  $Span(\mathbf{x}_j)$ , как это следует из (37), и, следовательно,  $\mathbf{d}\mathbf{q}_i = 0$ . Таким образом, нужно минимизировать ортогональную невязку (39)

$$\mathbf{d}\mathbf{q}_i \rightarrow \min_{\{\mathbf{x}_j\}_{j=1}^m}, \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (40)$$

Или, что то же самое, найти итерационное решение уравнения

$$\mathbf{d}\mathbf{q}_i(\{\mathbf{x}_j\}_{j=1}^m) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (41)$$

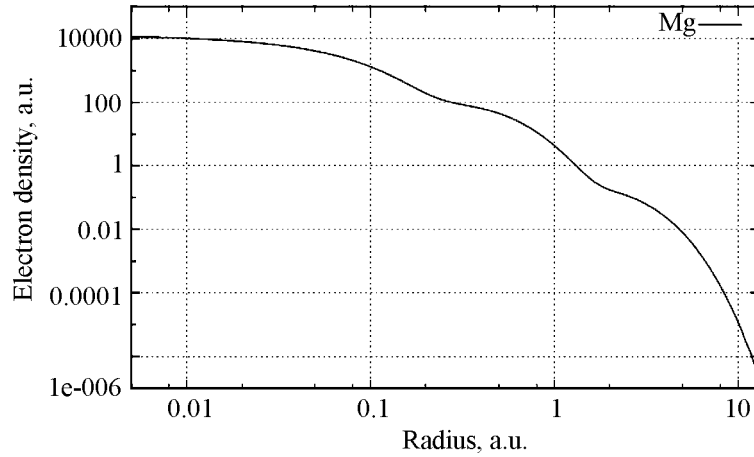


Рис. 1: Электронная плотность атома Mg.

Задачи типа (41) решаются следующим образом [13, 14].

Пусть имеется некоторое начальное приближение  $\{\mathbf{x}_j^0\}_{j=1}^m$ . Будем вычислять последующее приближение по правилу

$$\mathbf{z}_j^{k+1} = \mathbf{x}_j^k - \alpha_j \mathbf{d}\mathbf{q}_j^k, \quad \mathbf{x}_j^{k+1} = \mathbf{z}_j^{k+1} / |\mathbf{z}_j^{k+1}|, \quad j = 1, 2, \dots, m, \quad (42)$$

пока процесс не сойдется. Здесь  $\alpha_j$  - некоторая малая постоянная матрица с доминирующими диагональными элементами ( $\sim 10^{-2} \div 10^{-5}$ ), которая для одних и тех же  $l$  одинакова,

$$|\mathbf{x}| = \left( \sum_{i=1}^{K_{\max}^l} x_i^2 \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (43)$$

В результате, получающиеся по схеме (42) решения  $\mathbf{x}_i$  попарно для каждого  $l$  ортонормированы, а отвечающие им числа  $\lambda_{ij}^l$ , как это следует из вариационного принципа, - симметричны по  $i, j$ .

В качестве начальных значений  $\{\mathbf{x}_j^0\}_{j=1}^m$  следует выбирать  $(n_j - l_j - 1)$ -ые собственные векторы диагональных матриц  $A_{jj}$  (считаем, что нижнее собственное значение индексируется с нуля).

Увеличение скорости сходимости решения следует проводить в соответствие с указаниями работы [15], в которой показано, что в качестве матрицы  $\alpha_j$  в уравнениях (42) следует брать диагональную матрицу, элементы которой равны обратным матричным элементам оператора кинетической энергии, вычисленным по базисным функциям (9). Это позволяет подавить неравномерно растущие компоненты итерировуемых векторов, и таким образом ускорить сходимость процесса приблизительно в 10 раз.



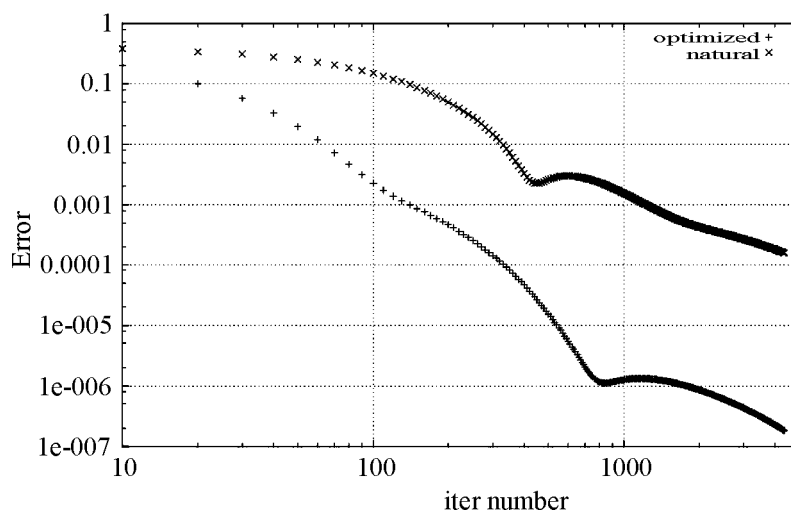


Рис. 2: Зависимость величины невязки  $|\mathbf{dq}|$  от номера итерации для атома Mg.

Кроме этого, применение метода прямого обращения итерированного подпространства (direct inversion of iterative subspace – DIIS), изложенного в работе [16], ускоряет сходимость итерационного процесса приблизительно в  $\sqrt{n}$  раз, где  $n$  – число итераций до ускорения. На рис. 1 и рис. 2 представлены примеры расчетов для атома Mg.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке научных программ Президиума РАН, ОФН РАН и РФФИ (грант N08-02-00757). Авторы выражают искреннюю благодарность Е. Г. Максимову за ценные советы и замечания в ходе подготовки статьи.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] C. Froese Fisher, T. Brage, and P. Jonsson, *Computational atomic structure; An MCHF approach*. (Institute of physics publishing, Bristol and Philadelphia 2003).
- [2] Д. Хартри *Расчеты атомных структур*. (Изд. иностранной литературы, Москва, 1960).
- [3] А. Бете, *Квантовая механика*. (Мир, Москва, 1965).
- [4] У. Харрисон, *Теория твердого тела*. (Мир, Москва, 1972).
- [5] S. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter, *Phys. Rev. B* **58**, 3641 (1998).
- [6] С. Фудзинага, *Метод молекулярных орбиталей*. (Мир, Москва, 1983).
- [7] C. C. Roothan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951).
- [8] G. Gaigalas and C. Froese Fisher, *Comp. Phys. Comm.* **98**, 255 (1996).
- [9] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, том III. (Физматлит, Москва, 2001).

- [10] А. Ф. Никифоров, В. Б. Уваров, *Основы теории специальных функций*. (Наука, Москва, 1974).
- [11] М. С. Лицарев, О. В. Иванов, *ЖЭТФ* **138**, 28 (2010).
- [12] В. Я. Арсенин, *Математическая физика. Основные уравнения и специальные функции*. (Наука, Москва, 1966).
- [13] Дж. Трауб, *Итерационные методы решения уравнений*. (Мир, Москва, 1985).
- [14] В. М. Вержбицкий, *Численные методы. Линейная алгебра и нелинейные уравнения*. (Высшая школа, Москва, 2000).
- [15] M. S. Payne et al., *Rev. of Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [16] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **73**, 393 (1980).

Поступила в редакцию 19 июля 2010 г.