

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Российский университет дружбы народов имени  
Патриса Лумумбы»

На правах рукописи

УДК 517.9, 519.6

ЧУЛУУНБААТАР Галмандах

# ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ СХЕМЫ РЕШЕНИЯ КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

1.2.2. – Математическое моделирование, численные методы и комплексы  
программ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

д.ф.-м.н., профессор

Севастьянов Леонид Антонович

Москва – 2023

# Оглавление

<b>Введение</b> . . . . .	3
<b>Глава 1. Минимаксная оптимизация и ее применение к физическим задачам</b> . . . . .	13
1.1. Общая постановка минимаксной задачи . . . . .	14
1.2. Численные методы . . . . .	16
1.3. Пример . . . . .	21
1.4. Вычислительная схема решения кулоновской задачи двух центров для уравнения Дирака . . . . .	22
1.5. Выводы к первой главе . . . . .	37
<b>Глава 2. Схемы метода конечных элементов решения краевых задач для систем обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка</b> . . . . .	39
2.1. Постановка задачи . . . . .	41
2.2. Система ОДУ с кусочно-постоянными потенциалами . . . . .	47
2.3. Спектр двухатомной молекулы (димера) бериллия в основном состоянии $X^1\Sigma_g^+$ по движению электронов . . . . .	51
2.4. Выводы ко второй главе . . . . .	66
<b>Глава 3. Полностью симметричные квадратурные формулы на 2-, . . . , 6- мерных симплексах</b> . . . . .	68
3.1. Полностью симметричные квадратурные формулы для $d$ -симплекса . . . . .	70
3.2. Решение системы нелинейных уравнений с выпуклыми ограничениями . . . . .	78
3.3. Оценки погрешностей полностью симметричных квадратурных формул . . . . .	86

3.4. Выводы к третьей главе . . . . .	90
<b>Заключение . . . . .</b>	<b>92</b>
<b>Список сокращений и условных обозначений . . . . .</b>	<b>94</b>
<b>Основные публикации по теме диссертации . . . . .</b>	<b>95</b>
<b>Список цитируемой литературы . . . . .</b>	<b>96</b>
<b>Список иллюстративного материала . . . . .</b>	<b>104</b>
<b>Список таблиц . . . . .</b>	<b>105</b>

## Введение

**Актуальность темы исследования.** Разработка вычислительных схем для расчета спектральных характеристик квантовомеханических молекулярных, атомных и ядерных систем с высокой точностью, необходимой как для интерпретации экспериментальных данных так и для планирования новых экспериментов, является актуальной задачей математического моделирования.

Спектральные характеристики рассматриваемых квантовомеханических систем определяются набором искомых собственных значений энергии или матрицей рассеяния при фиксированных вещественных значениях энергии квантовомеханической системы, а также набором собственных функций краевых задач для уравнений в частных производных, которые соответствуют стационарным уравнениям Шрёдингера или Дирака в многомерном координатном пространстве независимых переменных. В этих случаях решение, как правило, ищется в виде разложения по подходящему базису во всем координатном пространстве с неизвестными коэффициентами, или по базису в пространстве меньшей размерности, в том числе по базису в подпространстве размерностью на единицу меньше размерности исходного координатного пространства. В результате краевая задача в многомерном пространстве сводится к алгебраической задаче, или к краевой задаче для системы уравнений в частных производных в подпространстве меньшей размерности, или краевой задаче для системы обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) по одной из независимых переменных.

Для решения алгебраических задач применяются программы пакета линейной алгебры. При использовании базиса пробных функций, зависящих как от независимых переменных координатного пространства, так и от дополнительных нелинейных параметров, нелинейные параметры пробных функций находятся решением алгебраической задачи вариационным методом минимакса соответствующего квадратичного функционала. Для решения краевых задач в пространстве меньшей размерности или краевых задач для системы ОДУ при-

меняют как методы разложения по подходящему базису во всем координатном подпространстве, так и метод конечных элементов (МКЭ), в котором координатное подпространство разбивается на конечные элементы.

В первом случае задача редуцируется к алгебраической задаче, в общем случае, с неразрезанными матрицами, элементы которых даются интегралами во всем подпространстве, во втором случае – с разреженными матрицами, элементы которых даются интегралами на каждом конечном элементе разбиения подпространства. Вычисление интегралов на конечном элементе требует применение подходящих квадратурных формул (и также их построение если они неизвестны), а также подходящих конечно-элементных базисных функций, отличных от нуля на одном или на нескольких примыкающих друг к другу конечных элементах.

Выбор и построение подходящих квадратурных формул и базисных функций, выбор адекватного метода и построение вычислительной схемы для решения с требуемой точностью искомой краевой задачи определяются как размерностью координатного подпространства, так и аналитическими особенностями искомого решения и краевыми условиями задачи.

Для ряда квантовомеханических задач атомной, молекулярной и ядерной физики остаются нерешенные проблемы, связанные с формулировкой краевых условий задачи, с сохранением непрерывности производных численного решения МКЭ на границах примыкающих конечных элементов, с применением адекватного математического метода для построения вычислительной схемы, необходимых для численного решения с требуемой точностью краевой задачи. Построение вычислительных схем, с помощью которых решаются указанные проблемы, определил цель и задачи диссертационной работы.

**Степень разработанности темы исследования.** При решении вариационным методом краевой задачи на собственные значения энергии электрона в поле зарядов тяжелых ионов двух кулоновских центров для уравнения Дирака в предшествующих работах (см., например, [1, 2]) не учитывались аналитиче-

ские свойства решений, которые приводят к необходимости построения новой вычислительной схемы вариационного метода с непрерывной минимаксной оптимизацией и ограничениями по нелинейным параметрам пробных функций для больших и малых компонент решения.

В литературе доступно множество алгоритмов и методов для реализации расчета выпукло-вогнутой минимаксной задачи (или равновесия Нэша), а также существует несколько пакетов программ для решения дискретной минимаксной задачи, например программа FSQP [3], однако, нет пакетов программ для решения непрерывной минимаксной задачи.

Во всех известных реализациях вариационных методов основной трудностью является появление ложных решений. Они соответствуют решениям уравнения Дирака, для которых значение энергии основного уровня ниже точного значения. Это нарушает вариационный принцип, так как результат вариации всегда должен быть не ниже точного значения энергии [4]. Причиной этой трудности является существование континуума отрицательной энергии  $E_R < -m_e c^2$  в спектре дираковского электрона. В работах [1, 2] анализируется механизм появления ложных решений и для их устранения предлагаются численные методы с использованием дополнительных условий кинетического баланса, при этом недостатком данной схемы является её низкая скорость сходимости по числу пробных функций. Используя принцип непрерывной минимаксной оптимизации нами был разработан новый алгоритм определения параметров пробных волновых функций с высокой скоростью сходимости [ГЧ1].

Дискретный спектр вещественных собственных значений энергии двухатомной молекулы (димера) бериллия (в основном состоянии по движению электронов) при нулевом значении углового момента стал достоверно известен лишь в эксперименте 2009 года [5], при этом имеется ряд численных результатов полученных различными методами (см., например, [6, 7]). При этом спектр вещественных собственных значений энергии при ненулевых значениях углового момента молекулы и комплексных собственных значений метастабильных

состояний, необходимый для интерпретации и планирования дальнейших экспериментов, ранее в литературе не обсуждался, поэтому его расчет дан в работе [ГЧ2].

Решение краевых задач на связанные и метастабильные состояния и состояния рассеяния для системы ОДУ методом конечных элементов (МКЭ) рассматривалось в работе [8]. Однако, общий случай задачи рассеяния с асимптотическими недиагональными матрицами потенциалов и соответствующими недиагональными матрицами асимптотических решений, которые применяются для формулировки краевых условий третьего рода в граничных точках конечного интервала интегрирования, в литературе не рассматривался. Необходимость построения такой вычислительной схемы, представленной в работе диссертанта [ГЧ3], и ее применение для исследования задачи дифракции в волноводе на примере плоского скалярного случая и для правильной интерпретации поведения измеренных в экспериментах сечений подбарьерного слияния тяжелых ионов, показаны в работах [9, ГЧ4].

Краеугольным сдерживающим фактором при реализации схем МКЭ для решения многомерных краевых задач является вычисление интегралов. Известно [10], что в результате применения МКЭ  $p$ -го порядка к решению задачи о дискретном спектре для эллиптического уравнения (Шрёдингера) определяются собственные функции и собственные значения с точностью порядка  $p+1$  и  $2p$  соответственно при условии, что все промежуточные величины вычисляются с достаточной точностью. Отсюда следует, что для реализации схемы МКЭ порядка  $p$  соответствующие интегралы должны быть вычислены с точностью не ниже порядка  $2p$ . Наиболее экономичный способ вычисления таких интегралов основан на использовании квадратур типа Гаусса.

В многомерном случае возникают дополнительные трудности двойного рода по сравнению с двумерным: быстрый рост числа независимых уравнений с ростом размерности и большое количество различных систем нелинейных алгебраических уравнений, что приводит к необходимости построения начальных

оценок для итерационного процесса. Таким образом, в случае асимметричных квадратурных формул порядка  $p$  числа независимых нелинейных уравнений равны  $C_{p+d}^d = (p+d)!/(p!d!)$ , где  $d$  – размерность симплекса. В случае симметричных квадратурных формул порядка  $p$  числа независимых уравнений, которые можно вычислить по рекуррентным формулам относительно  $p$  и  $d$  [11], намного меньше, чем  $C_{p+d}^d$ . При этом сам вопрос о минимальном количестве узлов для квадратурных формул с положительными весами и минимальным числом узлов внутри симплексов остается открытым. В [11] давались только нижние оценки.

Разработка экономичных алгоритмов и программы вычисления полностью симметричных квадратурных формул на  $d$ -мерных симплексах с положительными весами и минимальным числом узлов внутри симплексов до настоящего времени остается открытым вопросом, который интенсивно обсуждается в литературе, например, в работах [12–15] и решался в работах [ГЧ5, ГЧ6].

Перечисленные вопросы определили цель и решаемые задачи диссертационной работы. Ответы на эти вопросы были даны в работах диссертанта, результаты которых резюмируются в основных положениях диссертации.

**Цели и задачи диссертационной работы:** Цель диссертационной работы состоит в разработке высокоточных вычислительных схем вариационного метода и метода конечных элементов для решения квантовомеханических задач.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. разработать и протестировать новую вычислительную схему непрерывной минимаксной оптимизации нелинейных функционалов;
2. построить и протестировать новую вычислительную схему вариационного метода с непрерывной минимаксной оптимизацией и ограничениями по нелинейным параметрам пробных функций для больших и малых компо-

нент решения уравнения Дирака для электрона в поле двух кулоновских зарядов тяжелых ионов;

3. разработать, обосновать и протестировать новые вычислительные схемы МКЭ высокого порядка точности решения краевых задач рассеяния и на метастабильные состояния для системы ОДУ второго порядка, включая общий случай с асимптотическими недиагональными матрицами потенциалов;
4. разработать и протестировать алгоритмы и программы вычисления полностью симметричных квадратурных формул на  $d$ -мерных симплексах с положительными весами и узлами внутри симплексов;
5. выполнить с помощью разработанных вычислительных схем вариационного метода и МКЭ высокоточные расчеты: собственных значений энергии релятивистского электрона в кулоновском поле зарядов двух тяжелых ионов; собственных значений энергии связанных и метастабильных состояний димера бериллия в основном состоянии.

**Научная новизна.** Новизна результатов проведенных исследований состоит в:

1. разработке новых схем вариационного метода с непрерывной минимаксной оптимизацией нелинейных функционалов и их применение к решению уравнения Дирака,
2. разработке новых вычислительных схем метода конечных элементов высокого порядка точности решения краевых задач рассеяния и на метастабильные состояния для системы ОДУ второго порядка, с различным числом асимптотически связанных или запутанных открытых каналов в асимптотических областях,
3. построении квадратурных формул на симплексах для вычисления многомерных интегралов;
4. и их применения к расчетам с высокой точностью спектральных харак-

теристик, избранных квантовомеханических атомных и молекулярных систем.

**Теоретическая и практическая значимость.** Разработанная новая итерационная схема, основанная на методах минимизации и непрерывного минимакса ньютоновского типа в сочетании с методами отрицательного направления кривизны для невыпукло-невогнутого, выпукло-невогнутого и невыпукло-вогнутого случаев, применимая для решения широкого класса непрерывных минимаксных оптимизационных задач в различных предметных областях.

Программа INQSIM, являющаяся частью комплекса программ для построения полностью симметричных квадратурных формул и предназначенная для их преобразования из компактного вида в развернутый, включена в библиотеку программ JINRLIB ОИЯИ [ГЧ6]. Программу INQSIM и уже вычисленные с её помощью квадратурные формулы (т.е. значения весов и узлов) можно использовать при решении многомерных (вплоть до 6-мерных) краевых задач методом МКЭ в различных предметных областях.

Показано, что реализация общей схемы решения непрерывных минимаксных задач в виде вычислительной схемы вариационного метода решения двух-центральной кулоновской задачи для уравнения Дирака обеспечивает обоснованные и надежные оценки собственных значений энергии и собственных функций, необходимые для интерпретации экспериментов с тяжелыми ионами.

Построенная вычислительная схема решения краевых задач рассеяния с запутанными открытыми каналами уже нашла свое применение для правильной интерпретации поведения измеренных в экспериментах сечений подбарьерного слияния тяжелых ионов.

Полученные оценки спектра вещественных собственных значений энергии при нулевых и ненулевых значениях углового момента двухатомной молекулы бериллия и комплексных собственных значений энергии метастабильных состояний этой молекулы полезны для интерпретации и планирования дальнейших

экспериментов.

Полученные квадратурные формулы можно использовать при решении многомерных (вплоть до 6-мерных) краевых квантовомеханических задач методом МКЭ, при расчете спектральных и оптических характеристик атома гелия, аксиально-симметричных квантовых точек и коллективной модели атомного ядра с тетраэдрической симметрией, для квадруполь-октупольных коллективных моделей атомного ядра, а также для моделей сложных физических систем.

Разработанные вычислительные схемы, алгоритмы и проблемно-ориентированные комплексы программ уже используются в Объединённом институте ядерных исследований (ОИЯИ, г. Дубна, Россия), Российском университете дружбы народов (РУДН, г. Москва, Россия), Саратовском государственном университете (СГУ, г. Саратов, Россия), Институте ядерной физики (ИЯФ, г. Алматы, Казахстан), Российско-Армянском (Славянском) университете (РАУ, г. Ереван, Армения), Педагогическом университете Хошимина (г. Хошимин, Вьетнам), Лотарингском университете (г. Метц, Франция) и институте атомной энергии (г. Пекин, Китай) для анализа моделей систем нескольких квантовых частиц, низкоразмерных квантовых систем и коллективной модели атомного ядра, реакций слияния тяжелых ионов.

**Методология и методы исследования.** Вариационно-проекционные методы, метод конечных элементов, методы решения нелинейных непрерывных минимаксных оптимизационных задач.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Новая вычислительная схема непрерывной минимаксной оптимизации нелинейных функционалов.
2. Вычислительные схемы вариационного метода с непрерывной минимаксной оптимизацией и ограничениями по нелинейным параметрам пробных функций для больших и малых компонент решения уравнения Дирака для электрона в поле двух кулоновских зарядов тяжелых ионов.

3. Вычислительные схемы МКЭ высокого порядка точности решения краевых задач рассеяния и на метастабильные состояния для системы ОДУ второго порядка с различным числом асимптотически связанных или запутанных открытых каналов в асимптотических областях.
4. Вычислительная схема, алгоритмы и программы для вычисления полностью симметричных квадратурных формул на  $d$ -мерных симплексах ( $d = 2, \dots, 6$ ) до порядка  $p$  с положительными весами и узлами внутри симплексов, включая оценки точности квадратурных формул в вычислительных экспериментах.
5. Тестирование разработанных вычислительных схем вариационного метода и МКЭ в вычислительных экспериментах на эталонных задачах и их приложение: высокоточные расчеты собственных значений энергии релятивистского электрона в кулоновском поле зарядов двух тяжелых ионов; высокоточные расчеты связанных и метастабильных состояний димера бериллия.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность результатов, полученных в диссертации, обеспечивается использованием строгих математических методов, тестированием вычислительных схем и алгоритмов в численных экспериментах, подтверждающими известные теоретические оценки точности численных решений, а также сравнением с известными точными решениями или с результатами, полученными другими авторами.

Основные результаты диссертационной работы докладывались на международных конференциях: 21st Workshop on Computer Algebra, May 23–24, 2019, Dubna, ЛИТ ОИЯИ, Дубна, Россия; Maple Conference, November 2–4, 2020, Waterloo, Maple Inc., Canada; LXX International conference NUCLEUS-2020, Nuclear physics and elementary particle physics. Nuclear physics technologies, October 11–17, 2020, Saint Petersburg State University, Russia; Maple Conference, November 2–5, 2021, Waterloo, Maple Inc., Canada; 22nd Workshop on Computer

Algebra in memory of Professor Vladimir Gerdt, Dubna, Russia, May 24–25, 2021; International Workshop on Computer Algebra in Scientific Computing, CASC-2022, August 22–26, 2022, Gebze, Turkey; и на научных семинарах Лаборатории информационных технологий ОИЯИ (г. Дубна), кафедры прикладной информатики и теории вероятностей факультета физико-математических и естественных наук РУДН (г. Москва).

**Публикации.** Основное содержание диссертации изложено в 6 публикациях. Из них [ГЧ1, ГЧ2, ГЧ3, ГЧ4, ГЧ5] в виде статей в рецензируемых изданиях, индексируемых в Scopus и Web of Science и рекомендованных ВАК РФ, и программы INQSIM [ГЧ6] в библиотеке программ ОИЯИ JINRLIB.

**Личный вклад автора.** Автор диссертации, работая в коллективе соавторов, самостоятельно разработал все численные и символьные компьютерно-алгебраические алгоритмы и создал реализующие их комплексы программ, а также тесты, представленные в диссертации. Его вклад в разработку компьютерного моделирования и анализ конкретных численных экспериментов является определяющим.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, трёх глав и заключения. Объём диссертации – 106 страниц, 12 рисунков, 27 таблиц. Список литературы включает 88 наименований.

## Глава 1

# Минимаксная оптимизация и ее применение к физическим задачам

В настоящей главе представлено описание эффективной вычислительной схемы для решения непрерывной минимаксной (или максиминной) задачи. В литературе доступно множество алгоритмов и методов (например, метод градиентного спуска, метод Ньютона, и их различные модификации) для реализации расчета выпукло-вогнутой минимаксной задачи (или равновесия Нэша), а также существует несколько пакетов программ для решения дискретной минимаксной задачи, например, программа FSQP [3], однако, нет пакетов программ для решения непрерывной минимаксной задачи. Основная проблема данной задачи заключается в том, что итерационные методы решения в невыпукло-невогнутой, выпукло-невогнутой и невыпукло-вогнутой областях требуют начального приближения очень близкого к искомому решению. Поэтому разработана новая итерационная схема, основанная на модифицированном методе Ньютона для решения задачи минимизации [16] и непрерывной минимаксной задачи [17] в сочетании с методами отрицательного направления кривизны для невыпукло-невогнутого, выпукло-невогнутого и невыпукло-вогнутого случаев [16, 18] с использованием алгоритмов вычисления оптимального шага, аналогично [19]. Разработанная вычислительная схема применена к вычислению собственных значений и собственных функций задачи двух кулоновских центров для уравнения Дирака.

Что касается двухцентрового одноэлектронного исходного уравнения Дирака, было предпринято много попыток найти подходящие решения этой проблемы. В пионерской работе [20] применялась двухпараметрическая пробная спинорная волновая функция иона  $\text{H}_2^+$ . В работе [21] был построен спинор, каждая компонента которого вычислялась в виде разложения по базису сфе-

роидальных функций. Разложение по гауссовским функциям использовалось в работе [22], а его сходимость численно исследована в работе [23]. Вариационный принцип минимакса впервые применялся для решения вариационной задачи в работах [24, 25]. В статье [26] применялось аналитическое разложение с использованием итерационного вариационного метода. В работе [27] высокоточные расчеты основного состояния  $\text{Th}_2^{179+}$  были выполнены методом конечных элементов. Базисы В-сплайнов, построенные в координатах Кассини, применялись в работе [28]. Тупицын и др. [29] разработали метод решения стационарного двухцентрового уравнения Дирака с использованием волновых функций, представленных в виде разложения по атомарным орбиталям, которые генерируются путем численного решения одноцентровых уравнений Дирака и Дирака-Штурма методом конечных разностей.

В данной главе применялись спинорные орбитали слейтеровского типа с нецелыми квантовыми числами (NISTO), предложенные в [24, 25, 30], что потребовало также создания эффективного алгоритма вычисления двухцентровых интегралов с высокой точностью. Для достижения точности собственных значений порядка  $10^{-8}$  потребовалось 62 базисных функций, что значительно меньше по сравнению с ранее известными расчетами других авторов.

Расчеты проводились на базе гетерогенной вычислительной платформы HybriLIT (ЛИТ, ОИЯИ).

Результаты первой главы опубликованы в работе [ГЧ1].

## 1.1. Общая постановка минимаксной задачи

Формулировка задачи непрерывной минимаксной задачи следующая:

$$\min_{\mathbf{x} \in \mathcal{X}} \max_{\mathbf{y} \in \mathcal{Y}} f(\mathbf{x}, \mathbf{y}), \quad (1.1)$$

где  $f(\mathbf{x}, \mathbf{y}): \mathcal{X} \times \mathcal{Y} \subset \mathbb{R}^N \times \mathbb{R}^M \rightarrow \mathbb{R}$  – дважды непрерывно дифференцируемая функция в области пространства  $\mathcal{X} \times \mathcal{Y} \subset \mathbb{R}^N \times \mathbb{R}^M$ .

При её рассмотрении используются следующие обозначения для градиента  $\mathbf{G}$  и гессиана  $\mathbf{H}$

$$\nabla f(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \mathbf{G} = \begin{pmatrix} \mathbf{G}_x \\ \mathbf{G}_y \end{pmatrix}, \quad \nabla^2 f(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \mathbf{H} = \begin{pmatrix} \mathbf{H}_{xx} & \mathbf{H}_{xy} \\ \mathbf{H}_{yx} & \mathbf{H}_{yy} \end{pmatrix}, \quad (1.2)$$

где  $\mathbf{G}_x$  и  $\mathbf{G}_y$  – вектора длины  $N$  и  $M$ ,  $\mathbf{H}_{xx}$ ,  $\mathbf{H}_{xy}$ ,  $\mathbf{H}_{yx}$  и  $\mathbf{H}_{yy}$  – матрицы размерностью  $N \times N$ ,  $N \times M$ ,  $M \times N$  и  $M \times M$ , причём матрица  $\mathbf{H}$  – симметричная.

Следуя работе [16] представим стандартные определения точки равновесия Нэша и минимакса:

**Определение 1.** Точка  $(\mathbf{x}^*, \mathbf{y}^*)$  является точкой глобального равновесия Нэша функции  $f(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ , если при любых  $(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \in \mathcal{X} \times \mathcal{Y}$  выполняются неравенства

$$f(\mathbf{x}^*, \mathbf{y}) \leq f(\mathbf{x}^*, \mathbf{y}^*) \leq f(\mathbf{x}, \mathbf{y}^*). \quad (1.3)$$

**Определение 2.** Точка  $(\mathbf{x}^*, \mathbf{y}^*)$  является точкой локального равновесия Нэша функции  $f(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ , если существует  $\delta > 0$  такое, что для любых  $(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \in \mathcal{X} \times \mathcal{Y}$ , удовлетворяющих  $\|\mathbf{x} - \mathbf{x}^*\| < \delta$  и  $\|\mathbf{y} - \mathbf{y}^*\| < \delta$ , выполняются неравенства

$$f(\mathbf{x}^*, \mathbf{y}) \leq f(\mathbf{x}^*, \mathbf{y}^*) \leq f(\mathbf{x}, \mathbf{y}^*). \quad (1.4)$$

**Определение 3.** Точка  $(\mathbf{x}^*, \mathbf{y}^*)$  является точкой глобального минимакса функции  $f(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ , если для любых  $(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \in \mathcal{X} \times \mathcal{Y}$  выполняются неравенства

$$f(\mathbf{x}^*, \mathbf{y}) \leq f(\mathbf{x}^*, \mathbf{y}^*) \leq \max_{\mathbf{y}' \in \mathcal{Y}} f(\mathbf{x}, \mathbf{y}'). \quad (1.5)$$

**Определение 4.** Точка  $(\mathbf{x}^*, \mathbf{y}^*)$  является точкой локального минимакса функции  $f(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ , если существует  $\delta_0 > 0$  и функция  $h(\delta)$ , удовлетворяющая  $h(\delta) \rightarrow 0$  при  $\delta \rightarrow 0$ , такие, что для любых  $\delta \in (0, \delta_0]$  и  $(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \in \mathcal{X} \times \mathcal{Y}$  удовлетворяющих  $\|\mathbf{x} - \mathbf{x}^*\| < \delta$  и  $\|\mathbf{y} - \mathbf{y}^*\| < \delta$ , выполняются неравенства

$$f(\mathbf{x}^*, \mathbf{y}) \leq f(\mathbf{x}^*, \mathbf{y}^*) \leq \max_{\mathbf{y}' : \|\mathbf{y}' - \mathbf{y}^*\| < h(\delta)} f(\mathbf{x}, \mathbf{y}'). \quad (1.6)$$

Необходимые и достаточные условия для локального равновесия Нэша и для минимакса дважды непрерывно дифференцируемой функции  $f$  в точке  $(\mathbf{x}^*, \mathbf{y}^*)$  следующие [16]:

**Предложение 1.** *Необходимое условие для локального равновесия Нэша и для минимакса:*

$$\mathbf{G} = 0. \quad (1.7)$$

**Предложение 2.** *Достаточное условие для локального равновесия Нэша:*

$$\mathbf{H}_{xx} \succ 0, \quad \mathbf{H}_{yy} \prec 0. \quad (1.8)$$

**Предложение 3.** *Достаточное условие для локального минимакса:*

$$\mathbf{H}_{yy} \prec 0, \quad (1.9)$$

$$\mathbf{H}_{xx} - \mathbf{H}_{xy}\mathbf{H}_{yy}^{-1}\mathbf{H}_{yx} \succ 0. \quad (1.10)$$

Здесь  $\succ$  и  $\prec$  обозначают положительную и отрицательную определенность матрицы, соответственно. Градиенты и гессианы вычисляются в точке  $(\mathbf{x}^*, \mathbf{y}^*)$ .

## 1.2. Численные методы

Одним из наиболее распространенных итерационных методов нахождения локальной точки равновесия Нэша является метод градиентного спуска [18]:

$$\delta \mathbf{x}^n = -\eta_x \mathbf{G}_x, \quad \delta \mathbf{x}^n = \mathbf{x}^{n+1} - \mathbf{x}^n, \quad (1.11)$$

$$\delta \mathbf{y}^n = +\eta_y \mathbf{G}_y, \quad \delta \mathbf{y}^n = \mathbf{y}^{n+1} - \mathbf{y}^n, \quad n = 0, 1, \dots, \quad (1.12)$$

и различные его модификации. Здесь  $\eta_x > 0$ ,  $\eta_y > 0$  – итерационные параметры, причем  $\max(\eta_x, \eta_y) < \min((\sqrt{2}L)^{-1}, L_x^{-1}, L_y^{-1})$ , где  $L$ ,  $L_x$ ,  $L_y$  – константы Липшица для  $\mathbf{G}$ ,  $\mathbf{G}_x$ ,  $\mathbf{G}_y$ . Из равенств (1.11), (1.12) следуют линейные вариационные неравенства

$$\mathbf{G}_x^T \delta \mathbf{x}^n \leq 0, \quad \mathbf{G}_y^T \delta \mathbf{y}^n \geq 0. \quad (1.13)$$

На каждом итерационном шаге требуется проверять следующие неравенства

$$f(\mathbf{x}^{n+1}, \mathbf{y}^n) \leq f(\mathbf{x}^{n+1}, \mathbf{y}^{n+1}) \leq f(\mathbf{x}^n, \mathbf{y}^{n+1}). \quad (1.14)$$

Однако недостатком этого метода является низкая скорость сходимости по числу итераций.

Для нахождения локальной точки минимума более эффективными являются комбинированные методы на основе модифицированного метода Ньютона и метода направления отрицательной кривизны [16]. Ниже представлен модифицированный алгоритм для нахождения локальной точки минимакса:

1. Выбираются начальное приближение  $\mathbf{z}^0 = (\mathbf{x}^0, \mathbf{y}^0)^T$ , требуемые точности  $\epsilon > 0$ ,  $\epsilon_1 \gg \epsilon$ , заданный максимальный шаг  $\delta$  поправки и  $n = 0$ .
2. Если  $\|\mathbf{G}\| \leq \epsilon$  и выполняются условия (1.9), (1.10) при  $\mathbf{z}^n = (\mathbf{x}^n, \mathbf{y}^n)^T$ , то итерационный процесс завершается.
3. Ищутся диагональная матрица  $\mathbf{D}_y$ , удовлетворяющая условию

$$\bar{\mathbf{H}}_{yy} = \mathbf{H}_{yy} + \mathbf{D}_y \prec 0 \quad (1.15)$$

и дополнительный вектор  $\mathbf{v}_y$  для использования метода направления отрицательной кривизны, удовлетворяющие условия

$$\mathbf{G}_y^T \mathbf{v}_y \geq 0, \quad \mathbf{v}_y^T \mathbf{H}_{yy} \mathbf{v}_y > 0. \quad (1.16)$$

В частности, если выполняется условие (1.9), то  $\mathbf{D}_y = \mathbf{0}$  и  $\mathbf{v}_y = \mathbf{0}$ .

- 3.1 Если  $\|\mathbf{G}\| \leq \epsilon_1$  и не выполняется условие (1.9) (т.н. «невогнутый» случай), то кладётся

$$\delta \mathbf{z}^n = \tau \begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ \mathbf{v}_y \end{pmatrix}. \quad (1.17)$$

Здесь  $\tau = \delta / \|\mathbf{v}_y\|$ . Далее проверяется неравенство

$$f(\mathbf{x}^n, \mathbf{y}^n) \leq f(\mathbf{x}^n, \tilde{\mathbf{y}}^{n+1}), \quad \tilde{\mathbf{y}}^{n+1} = \mathbf{y}^n + \tau \mathbf{v}_y. \quad (1.18)$$

Если оно не выполняется, то кладётся  $\delta \mathbf{z}^n = \alpha \delta \mathbf{z}^n$ ,  $0 < \alpha < 1$ . Эта процедура повторяется до выполнения условия (1.18). Если выполняется условие (1.18), то перейти к Шагу 7.

4. Ищется дополнительный вектор  $\mathbf{v}_x$  для использования метода направления отрицательной кривизны, удовлетворяющие условия

$$\mathbf{G}_x^T \mathbf{v}_x \leq 0, \quad \mathbf{v}_x^T \mathbf{H}_{xx} \mathbf{v}_x < 0. \quad (1.19)$$

В частности, если выполняется условие  $\mathbf{H}_{xx} \succ 0$ , то  $\mathbf{v}_x = \mathbf{0}$ .

5. Ищется диагональная матрица  $\mathbf{D}_x$ , удовлетворяющая условию

$$\bar{\mathbf{H}}_{xx} + \mathbf{D}_x \succ 0, \quad \text{где} \quad \bar{\mathbf{H}}_{xx} = \mathbf{H}_{xx} - \mathbf{H}_{xy} \bar{\mathbf{H}}_{yy}^{-1} \mathbf{H}_{yx}. \quad (1.20)$$

В частности, если выполняется условие  $\bar{\mathbf{H}}_{xx} \succ 0$ , то  $\mathbf{D}_x = \mathbf{0}$ .

- 5.1 Если  $\|\mathbf{G}\| \leq \epsilon_1$  и выполняется только условие (1.9) (т.н. «невыпукловогнутый» случай), то кладётся

$$\delta \mathbf{z}^n = \tau \begin{pmatrix} \mathbf{v}_x \\ \mathbf{0} \end{pmatrix}, \quad (1.21)$$

где  $\tau = \delta / \|\mathbf{v}_x\|$ . Далее проверяется неравенство

$$f(\tilde{\mathbf{x}}^{n+1}, \mathbf{y}^n) \leq f(\mathbf{x}^n, \mathbf{y}^n), \quad \tilde{\mathbf{x}}^{n+1} = \mathbf{x}^n + \tau \mathbf{v}_x. \quad (1.22)$$

Если оно не выполняется, то кладётся  $\delta \mathbf{z}^n = \alpha \delta \mathbf{z}^n$ ,  $0 < \alpha < 1$ . Эта процедура повторяется до выполнения условия (1.22). Если выполняется условие (1.22), то перейти к Шагу 7.

6. Если  $\|\mathbf{G}\| > \epsilon_1$  или выполняются условия (1.9), (1.10) (т.н. «выпукловогнутый» случай), вычисляется  $\delta \mathbf{z}^n = (\delta \mathbf{x}^n, \delta \mathbf{y}^n)^T$  с помощью модифицированного метода Ньютона

$$\delta \mathbf{z}^n = - \begin{pmatrix} \mathbf{H}_{xx} + \mathbf{D}_x & \mathbf{H}_{xy} \\ \mathbf{H}_{yx} & \mathbf{H}_{yy} + \mathbf{D}_y \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{G}_x \\ \mathbf{G}_y \end{pmatrix}, \quad (1.23)$$

Далее проверяются неравенства (1.13). Если хотя бы одно из них не выполняется, то кладётся  $(\mathbf{D}_x)_{jj} = 2 \max((\mathbf{D}_x)_{jj}, \epsilon_1)$ ,  $(\mathbf{D}_y)_{jj} = 2 \min((\mathbf{D}_y)_{jj}, -\epsilon_1)$ , и заново вычисляется  $\delta \mathbf{z}^n$  из (1.23). Эта процедура повторяется до выполнения условия (1.13).

7. Вычисляется  $\mathbf{z}^{n+1} = \mathbf{z}^n + \delta \mathbf{z}^n$ . Кладётся  $n = n + 1$  и выполняется переход на Шаг 2.

Для вычисления диагональных матриц  $\mathbf{D}_x$  и  $\mathbf{D}_y$  имеется два основных алгоритма. В первом алгоритме  $\mathbf{D}_y$  представляется в виде  $\mathbf{D}_y = -\lambda \mathbf{I}_y$ , где  $\mathbf{I}_y$  – единичная матрица,  $\lambda$  – положительное число, большее максимального собственного значения  $\mathbf{H}_{yy}$ . А  $\mathbf{D}_x$  представляется в виде  $\mathbf{D}_x = -\lambda \mathbf{I}_x$ , где  $\mathbf{I}_x$  – единичная матрица,  $\lambda$  – отрицательное число, меньше минимального собственного значения  $\bar{\mathbf{H}}_{xx}$ .

Во втором алгоритме матрица  $\mathbf{D}_y$ ,  $\mathbf{D}_x$ , вычисляются с использованием модифицированной факторизации Холецкого [16]

$$\mathbf{H}_{yy} + \mathbf{D}_y = \hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{D}} \hat{\mathbf{L}}^T, \quad (1.24)$$

$$\bar{\mathbf{H}}_{xx} + \mathbf{D}_x = \tilde{\mathbf{L}} \tilde{\mathbf{D}} \tilde{\mathbf{L}}^T, \quad (1.25)$$

где  $\hat{\mathbf{L}}$  и  $\tilde{\mathbf{L}}$  – нижние треугольные матрицы,  $\hat{\mathbf{D}}$  и  $\tilde{\mathbf{D}}$  – диагональные матрицы, все элементы которых должны быть отрицательными и положительными, соответственно. Второй алгоритм является более эффективным, так как матрицы  $\mathbf{D}_y$  и  $\mathbf{D}_x$  более чувствительны к матрицам  $\mathbf{H}_{yy}$  и  $\bar{\mathbf{H}}_{xx}$ , соответственно.

## Метод отрицательного направления кривизны

Одним из ключевых моментов для нахождения точки локального минимакса является выход из окрестности точки ложного минимакса для  $\|\mathbf{G}\| < \epsilon_1$ . В этом случае методы Ньютона и градиентного спуска малоэффективны. И метод отрицательного направления кривизны является одним из самых эффективных методов. Для вычисления дополнительных векторов,  $\mathbf{v}_x$  и  $\mathbf{v}_y$  имеется два основных алгоритма. В первом алгоритме [18] вектор  $\mathbf{v}_y$  выбирается как собственный

вектор, соответствующий максимальному положительному собственному значению  $\lambda_{\max}$  матрицы  $\mathbf{H}_{yy}$ . Тогда из (1.18)

$$\begin{aligned} f(\mathbf{x}^n, \tilde{\mathbf{y}}^{n+1}) - f(\mathbf{x}^n, \mathbf{y}^n) &= \mathbf{G}_y^T \delta \mathbf{y}^n + \frac{(\delta \mathbf{y}^n)^T \mathbf{H}_{yy} \delta \mathbf{y}^n}{2} + O(\|\delta \mathbf{y}^n\|^3) \\ &= \alpha \tau \mathbf{G}_y^T \mathbf{v}_y + \alpha^2 \tau^2 \frac{\mathbf{v}_y^T \mathbf{H}_{yy} \mathbf{v}_y}{2} + O(\|\delta \mathbf{y}^n\|^3) \\ &= \alpha \tau \mathbf{G}_y^T \mathbf{v}_y + \frac{\lambda_{\max} \alpha^2 \tau^2}{2} + O(\|\delta \mathbf{y}^n\|^3) \end{aligned} \quad (1.26)$$

с учетом (1.16) получаем

$$f(\mathbf{x}^n, \tilde{\mathbf{y}}^{n+1}) - f(\mathbf{x}^n, \mathbf{y}^n) > 0 \quad (1.27)$$

при  $\alpha = \alpha^* < 1$ . Аналогично  $\mathbf{v}_x$  выбирается как собственный вектор, соответствующий минимальному отрицательному собственному значению  $\lambda_{\min}$  матрицы  $\mathbf{H}_{xx}$ , после чего находим параметр  $\alpha = \alpha^* < 1$  при условии

$$f(\tilde{\mathbf{x}}^{n+1}, \mathbf{y}^n) - f(\mathbf{x}^n, \mathbf{y}^n) < 0. \quad (1.28)$$

Во втором алгоритме векторы  $\mathbf{v}_y$ ,  $\mathbf{v}_x$  выбираются как решения систем

$$\hat{\mathbf{L}}^T \mathbf{v}_y = \mathbf{e}_{s_y}, \quad (1.29)$$

$$\tilde{\mathbf{L}}^T \mathbf{v}_x = \mathbf{e}_{s_x}. \quad (1.30)$$

Здесь  $\mathbf{e}_{s_y}$ ,  $\mathbf{e}_{s_x}$  – векторы, все элементы которых равны нулю, кроме  $e_{s_y} = e_{s_x} = 1$ , а  $s_y$ ,  $s_x$  – целые числа такие, что

$$\phi_{s_y} \geq \phi_j, \quad \phi_j = (\mathbf{H}_{yy})_{jj} - \sum_{r=1}^{j-1} \hat{l}_{jr}^2 \hat{d}_r, \quad j = 1, 2, \dots, M, \quad (1.31)$$

$$\phi_{s_x} \leq \phi_j, \quad \phi_j = (\mathbf{H}_{xx})_{jj} - \sum_{r=1}^{j-1} \tilde{l}_{jr}^2 \tilde{d}_r, \quad j = 1, 2, \dots, N. \quad (1.32)$$

Матрицы  $\hat{\mathbf{L}}$  и  $\hat{\mathbf{D}}$  вычисляются по формуле (1.24), а матрицы  $\tilde{\mathbf{L}}$  и  $\tilde{\mathbf{D}}$  вычисляются по формуле (1.25), где матрица  $\bar{\mathbf{H}}_{xx}$  заменена на  $\mathbf{H}_{xx}$ . В работе [16] доказано, что вектор  $\mathbf{v}_x$ , и следовательно вектор  $\mathbf{v}_y$ , дают направление отрицательной кривизны.

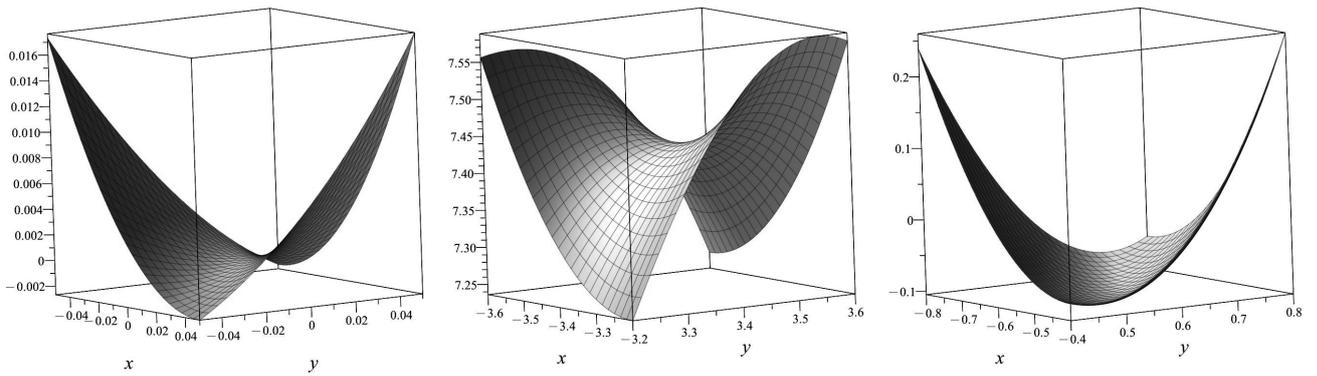


Рис. 1.1. Поверхности  $f(x, y)$  в окрестности критических точек  $\mathbf{z}_1$ ,  $\mathbf{z}_2$  и  $\mathbf{z}_3$ .

### 1.3. Пример

В качестве тестового примера рассмотрим задачу вычисления критических точек двумерной функции [18]

$$f(x, y) = 2x^2 + y^2 + 4xy + \frac{4y^3}{3} - \frac{y^4}{4}. \quad (1.33)$$

Эта функция имеет три критические точки

$$\mathbf{z}_1 = (0, 0), \quad \mathbf{z}_2 = (-2 - \sqrt{2}, 2 + \sqrt{2}), \quad \mathbf{z}_3 = (-2 + \sqrt{2}, 2 - \sqrt{2}), \quad (1.34)$$

в которых гессиан имеет вид:

$$\mathbf{H}(\mathbf{z}_1) = \begin{pmatrix} 4 & 4 \\ 4 & 2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{H}(\mathbf{z}_2) = \begin{pmatrix} 4 & 4 \\ 4 & -4\sqrt{2} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{H}(\mathbf{z}_3) = \begin{pmatrix} 4 & 4 \\ 4 & 4\sqrt{2} \end{pmatrix}. \quad (1.35)$$

Отсюда следует, что  $\mathbf{z}_1$  – точка максимина, т.к.  $-\mathbf{H}(\mathbf{z}_1)$  удовлетворяет условиям (1.9) и (1.10),  $\mathbf{z}_2$  – точка равновесия Нэша и  $\mathbf{z}_3$  – точка локального минимума. На рисунке 1.1 даны поверхности  $f(x, y)$  в окрестности критических точек  $\mathbf{z}_1$ ,  $\mathbf{z}_2$  и  $\mathbf{z}_3$ .

На рисунке 1.2 даны последовательные приближения  $\mathbf{z}^n$  полученные: методом градиентного спуска (1.11), (1.12) (МГС), методом градиентного спуска (1.11), (1.12) с методом направления отрицательной кривизны (МГСОК), предложенным модифицированным методом Ньютона с методом направления отрицательной кривизны (ММНОК) для начального приближении  $\mathbf{z}^0 = (-3, -1)$ .

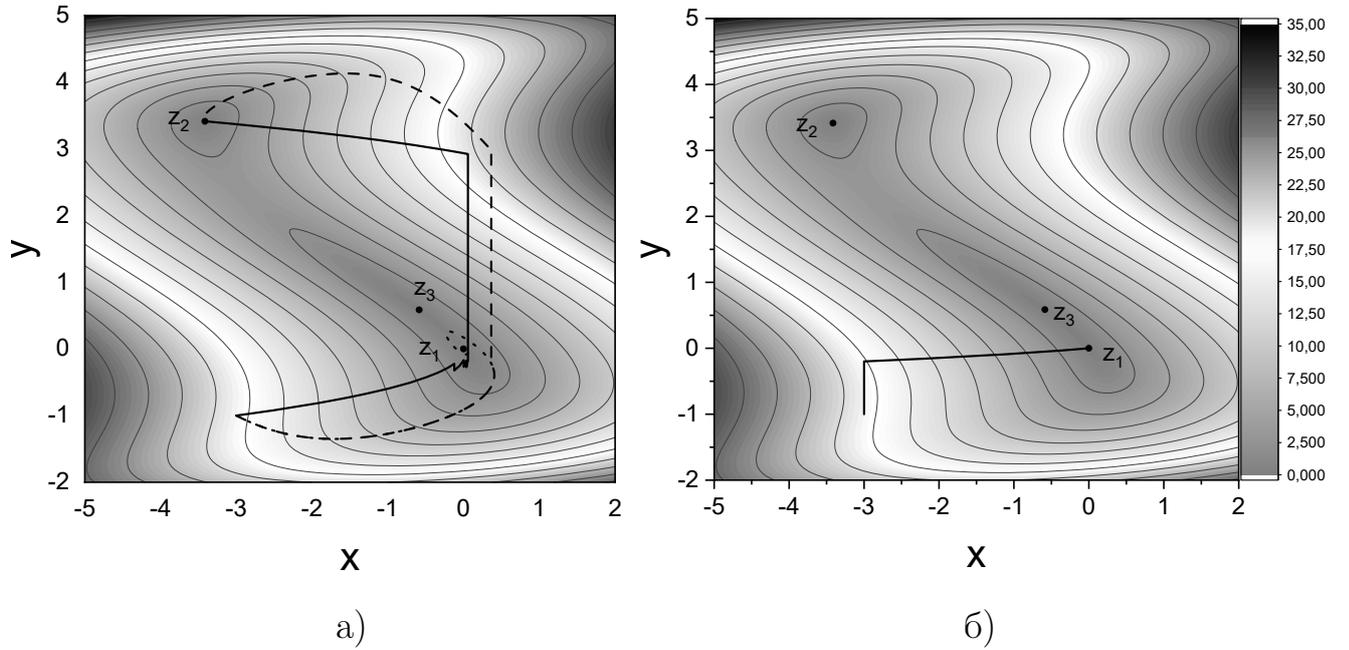


Рис. 1.2. Изолинии поверхности  $|\nabla f(x, y)|$  и последовательные приближения  $z^n$  полученные: МГС (линия из точек), МГСОК (штриховая линия), ММНОК (сплошная линия) при начальном приближении  $z^0 = (-3, -1)$ : а) для  $f(x, y)$ , б) для  $-f(x, y)$ .

Видно, что для случая  $f(x, y)$  (рис. 1.2а) МГС сходится к точке максимина  $z_1$ , а МГСОК и ММНОК сходятся к точке минимакса  $z_2$ . Для случая  $-f(x, y)$  (рис. 1.2б) МГС и МГСОК не сходятся к критическим точкам, ММНОК сходится к точке максимина  $z_1$ .

#### 1.4. Вычислительная схема решения кулоновской задачи двух центров для уравнения Дирака

Одноэлектронная волновая функция  $\Psi(\mathbf{r})$  является решением стационарного уравнения Дирака [30]

$$H_D \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}), \quad (1.36)$$

где  $E = E_R$  – релятивистская энергия электрона и  $H_D$  – двухцентровый гамильтониан Дирака:

$$H_D = c\alpha\mathbf{p} + c^2\beta + U(\mathbf{r})\mathbf{I}. \quad (1.37)$$

Здесь  $c$  – скорость света,  $\mathbf{p}$  – оператор импульса:

$$\mathbf{p} = \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad (1.38)$$

$\boldsymbol{\alpha}$  и  $\boldsymbol{\beta}$  – матрицы Дирака размерности  $4 \times 4$  [30]:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\alpha} &= \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z), \quad \boldsymbol{\beta} = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \\ \sigma_x &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (1.39)$$

и  $\mathbf{I}$ ,  $I$  – единичные матрицы размерностей  $4 \times 4$  и  $2 \times 2$ :

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix}, \quad I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (1.40)$$

Двухцентровый притягивающий кулоновский потенциал  $U(\mathbf{r})$  в приближении точечных зарядов определяется соотношением

$$U(\mathbf{r}) = V(r_1) + V(r_2), \quad V(r) = -\frac{e^2 Z}{r},$$

где  $eZ$  – заряд центров (ядер) 1 и 2,  $r = |\mathbf{r}|$ ,

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}/2, \quad \mathbf{r}_2 = \mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}/2, \quad \boldsymbol{\rho} = (0, 0, \rho), \quad (1.41)$$

и  $\rho$  – межъядерное расстояние.

Уравнение (1.36) для четырехкомпонентного решения  $\Psi(\mathbf{r}) = (\psi_1(\mathbf{r}), \psi_2(\mathbf{r}), \psi_3(\mathbf{r}), \psi_4(\mathbf{r}))^T$  в декартовых координатах записывается в виде

$$\begin{cases} -i\hbar c \left[ \left( \frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi_4(\mathbf{r}) + \frac{\partial}{\partial z} \psi_3(\mathbf{r}) \right] + (U(r) + m_e c^2 - E) \psi_1(\mathbf{r}) = 0, \\ -i\hbar c \left[ \left( \frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi_3(\mathbf{r}) - \frac{\partial}{\partial z} \psi_4(\mathbf{r}) \right] + (U(r) + m_e c^2 - E) \psi_2(\mathbf{r}) = 0, \\ -i\hbar c \left[ \left( \frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi_2(\mathbf{r}) + \frac{\partial}{\partial z} \psi_1(\mathbf{r}) \right] + (U(r) - m_e c^2 - E) \psi_3(\mathbf{r}) = 0, \\ -i\hbar c \left[ \left( \frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi_1(\mathbf{r}) - \frac{\partial}{\partial z} \psi_2(\mathbf{r}) \right] + (U(r) - m_e c^2 - E) \psi_4(\mathbf{r}) = 0. \end{cases} \quad (1.42)$$

Следуя [30] спинорные орбитали слейтеровского типа задаются формулой

$$\psi_{njlm}(\mathbf{r}) \equiv \psi_{n\kappa m}(\mathbf{r}) = \begin{cases} iP_{n\kappa}(r)\Omega_{+\kappa m}(\theta, \varphi), \\ Q_{n\kappa}(r)\Omega_{-\kappa m}(\theta, \varphi), \end{cases} \quad (1.43)$$

где  $r$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$  – сферические координаты электрона. Спинорные сферические гармоники

$$\begin{aligned} \Omega_{jlm}(\theta, \varphi) &\equiv \Omega_{\kappa m}(\theta, \varphi) \\ &= \begin{cases} \begin{cases} +\sqrt{\frac{l+m+1/2}{2l+1}}Y_{lm-1/2}(\theta, \varphi), \\ +\sqrt{\frac{l-m+1/2}{2l+1}}Y_{lm+1/2}(\theta, \varphi), \end{cases} & \kappa < 0, l = -\kappa - 1, \\ \begin{cases} -\sqrt{\frac{l-m+1/2}{2l+1}}Y_{lm-1/2}(\theta, \varphi), \\ +\sqrt{\frac{l+m+1/2}{2l+1}}Y_{lm+1/2}(\theta, \varphi), \end{cases} & \kappa > 0, l = \kappa, \end{cases} \end{cases} \quad j = |\kappa| - 1/2, \quad (1.44) \end{aligned}$$

являются собственными функциями оператора  $\sigma \mathbf{L}$  [31]:

$$-\sigma \mathbf{L} \Omega_{\kappa m}(\theta, \varphi) = \hbar(\kappa + 1)\Omega_{\kappa m}(\theta, \varphi), \quad (1.45)$$

где  $\mathbf{L} = (L_x, L_y, L_z)$  – оператор орбитального углового момента

$$\begin{aligned} L_x &= -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) = -i\hbar \left( -\sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot(\theta) \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ L_y &= -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar \left( \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot(\theta) \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ L_z &= -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}, \end{aligned} \quad (1.46)$$

и  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  – сферическая гармоника, определённая согласно фазовому соглашению Кондона и Шортли [32]. Спинорные сферические гармоники удовлетворяют следующим уравнениям [31]:

$$\begin{aligned} \sigma \hat{\mathbf{r}} \Omega_{+\kappa m}(\theta, \varphi) &= -\Omega_{-\kappa m}(\theta, \varphi), \quad \hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/r, \\ \sigma \mathbf{p} \Omega_{+\kappa m}(\theta, \varphi) &= i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1+\kappa}{r} \right) \Omega_{-\kappa m}(\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (1.47)$$

Здесь и далее используются атомные единицы  $e = m_e = \hbar = 1$ .

Таблица 1.1. Общее количество спинорных орбиталей слейтеровского типа в зависимости от максимального главного квантового числа  $N_{\max}$ .

$\kappa$	орбиталь	$N_{\max} = 2$		$N_{\max} = 3$		$N_{\max} = 4$		$N_{\max} = 5$	
		$n_{p \max}$	$n_{q \max}$						
- 1	$s_{1/2}$	2	2	3	3	4	4	5	5
1	$p_{1/2}$	2	3	3	4	4	5	5	6
- 2	$p_{3/2}$	1	1	2	2	3	3	4	4
2	$d_{3/2}$			2	3	3	4	4	5
- 3	$d_{5/2}$			1	1	2	2	3	3
3	$f_{5/2}$					2	3	3	4
- 4	$f_{7/2}$					1	1	2	2
4	$g_{7/2}$							2	3
- 5	$g_{9/2}$							1	1
Общее колич.		11		24		41		62	

Для сферически симметричных потенциалов  $U(\mathbf{r}) \equiv V(r)$  большая  $P_{n\kappa}(r)$  и малая  $Q_{n\kappa}(r)$  радиальные компоненты удовлетворяют системе уравнений

$$\begin{aligned}
+c \left[ \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1 - \kappa}{r} \right] Q_{n\kappa}(r) + (V(r) + c^2 - E_{n\kappa}) P_{n\kappa}(r) &= 0, \\
-c \left[ \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1 + \kappa}{r} \right] P_{n\kappa}(r) + (V(r) - c^2 - E_{n\kappa}) Q_{n\kappa}(r) &= 0.
\end{aligned} \quad (1.48)$$

Выберем одноцентровые базисные большие  $P_{n\kappa}(r)$  и малые  $Q_{n\kappa}(r)$  радиальные компоненты на каждом центре в виде

$$\begin{aligned}
P_{n\kappa}(r) &= (-1)^l \sum_{n_p=1}^{n_{p \max}} c_{n_p \kappa} p_{n_p \kappa}(r), \\
Q_{n\kappa}(r) &= (-1)^l \sum_{n_q=1}^{n_{q \max}} d_{n_q \kappa} q_{n_q \kappa}(r).
\end{aligned} \quad (1.49)$$

Здесь  $(-1)^l$  обеспечивает инверсионную симметрию волновой функции Дирака (подробное объяснение спиноров релятивистской молекулярной симметрии

для двухатомных молекул, см. [33]),  $p_{n_p\kappa}(r)$  и  $q_{n_q\kappa}(r)$  – нормированные орбитали слейтеровского типа с нецелыми степенями  $\gamma_\kappa + n_p - 2$  и  $\gamma_\kappa + n_q - 2$  по переменной  $r$ :

$$\begin{aligned} p_{n_p\kappa}(r) &= \frac{(2\lambda_\kappa)^{\gamma_\kappa+n_p-1/2}}{\sqrt{\Gamma(2\gamma_\kappa+2n_p-1)}} r^{\gamma_\kappa+n_p-2} \exp(-\lambda_\kappa r), \\ q_{n_q\kappa}(r) &= \frac{(2\mu_\kappa)^{\gamma_\kappa+n_q-1/2}}{\sqrt{\Gamma(2\gamma_\kappa+2n_q-1)}} r^{\gamma_\kappa+n_q-2} \exp(-\mu_\kappa r), \end{aligned} \quad (1.50)$$

и  $\lambda_\kappa > 0$ ,  $\mu_\kappa > 0$  – вариационные параметры. Эти функции удовлетворяют следующим уравнениям

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1+\kappa}{r} \right] p_{n_p\kappa}(r) &= \left[ -\lambda_\kappa + \frac{\gamma_\kappa + n_p + \kappa - 1}{r} \right] p_{n_p\kappa}(r), \\ \left[ \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1-\kappa}{r} \right] q_{n_q\kappa}(r) &= \left[ -\mu_\kappa + \frac{\gamma_\kappa + n_q - \kappa - 1}{r} \right] q_{n_q\kappa}(r). \end{aligned} \quad (1.51)$$

Нецелый параметр  $\gamma_\kappa$  выбирается из асимптотического поведения большой  $P_{n\kappa}(r)$  и малой  $Q_{n\kappa}(r)$  компонент вблизи соответствующего центра

$$\gamma_\kappa = \gamma_{-\kappa} = \sqrt{\kappa^2 - \frac{Z^2}{c^2}}. \quad (1.52)$$

Отметим, что при  $|\kappa| = n_p = n_q = 1$  степени по переменной  $r$  в (1.50) отрицательные. Полная одноцентровая спинорная функция слейтеровского типа имеет следующий вид

$$\psi_{N_{\max}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} i \sum_{n=1}^{N_{\max}} \sum_{\kappa=-n, \kappa \neq 0}^{n-1} P_{n\kappa}(r) \Omega_{+\kappa m}(\theta, \varphi), \\ \sum_{n=1}^{N_{\max}} \sum_{\kappa=-n, \kappa \neq 0}^{n-1} Q_{n\kappa}(r) \Omega_{-\kappa m}(\theta, \varphi), \end{cases} \quad (1.53)$$

где  $N_{\max}$  – максимальное главное квантовое число, для которого числа  $n_{p\max}$ ,  $n_{q\max}$ , заданные в уравнении (1.49) для устранения ложных решений выбираются согласно [34]:

$$n_{p\max} = n - |\kappa| + 1, \quad n_{q\max} = \begin{cases} n_{p\max}, & \kappa < 0, \\ n_{p\max} + 1, & \kappa > 0. \end{cases} \quad (1.54)$$

Общее количество орбиталей слейтеровского типа в зависимости от  $N_{\max}$  представлено в таблице 1.1. Количество нелинейных параметров  $\lambda_\kappa$  и  $\mu_\kappa$  согласно (1.50) равно числу различных орбиталей, и как видно из таблицы 1.1, равно  $2N_{\max} - 1$ , т.е. их суммарное количество равно  $4N_{\max} - 2$ .

Одноэлектронная волновая функция  $\Psi(\mathbf{r})$  для уравнения (1.36) имеет вид

$$\Psi(\mathbf{r}) = \psi_{N_{\max}}(\mathbf{r}_1) + \psi_{N_{\max}}(\mathbf{r}_2), \quad (1.55)$$

для случая четного  $\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(-\mathbf{r})$  и

$$\Psi(\mathbf{r}) = \psi_{N_{\max}}(\mathbf{r}_1) - \psi_{N_{\max}}(\mathbf{r}_2). \quad (1.56)$$

для случая нечетного  $\Psi(\mathbf{r}) = -\Psi(-\mathbf{r})$  и удовлетворяет условию нормировки  $\langle \Psi(\mathbf{r}) | \Psi(\mathbf{r}) \rangle = 1$ .

Согласно [24] минимаксная формулировка уравнения Дирака (1.36) имеет вид:

$$\begin{aligned} -c^2 \leq E_R &= \min_{\mathbf{P}_{n\kappa}(r) \neq 0} \max_{\mathbf{Q}_{n\kappa}(r)} \frac{\langle \Psi(\mathbf{r}) | H_D | \Psi(\mathbf{r}) \rangle}{\langle \Psi(\mathbf{r}) | \Psi(\mathbf{r}) \rangle} \\ &= \min_{\lambda_\kappa} \max_{\mu_\kappa} \frac{\langle \Psi(\mathbf{r}) | H_D | \Psi(\mathbf{r}) \rangle}{\langle \Psi(\mathbf{r}) | \Psi(\mathbf{r}) \rangle} \leq c^2. \end{aligned} \quad (1.57)$$

Варьируя отношение Рэлея (1.57) по линейным параметрам  $c_{n_p\kappa}$  и  $d_{n_q\kappa}$ , получим обобщенную задачу на собственные значения

$$\mathbf{A} \begin{pmatrix} \mathbf{c} \\ \mathbf{d} \end{pmatrix} = E_R \mathbf{B} \begin{pmatrix} \mathbf{c} \\ \mathbf{d} \end{pmatrix}. \quad (1.58)$$

Из формул (1.43), (1.44) и (1.53) следует, что для вычисления элементов матриц  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{B}$  требуется вычислить следующие двухцентровые интегралы:

$$\begin{aligned} F_{l_1 l_2}^{m_1 m_2}(a_1, \nu_1, a_2, \nu_2, \rho) &= \int d\mathbf{r} r r_1^{\nu_1-1} e^{-a_1 r_1} Y_{l_1 m_1}^*(\mathbf{r}_1) r_2^{\nu_2-1} e^{-a_2 r_2} Y_{l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \\ &= (-1)^{l_1-l_2} \int d\mathbf{r} r r_2^{\nu_1-1} e^{-a_1 r_2} Y_{l_1 m_1}^*(\mathbf{r}_2) r_1^{\nu_2-1} e^{-a_2 r_1} Y_{l_2 m_2}(\mathbf{r}_1), \end{aligned} \quad (1.59)$$

$$\begin{aligned}
Q_{l_1 l_2}^{m_1 m_2}(a, \nu, \rho) &= \int d\mathbf{r} r_1^{-1} r_2^{\nu-1} e^{-ar_2} Y_{l_1 m_1}^*(\mathbf{r}_2) Y_{l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \\
&= (-1)^{l_1 - l_2} \int d\mathbf{r} r_2^{-1} r_1^{\nu-1} e^{-ar_1} Y_{l_1 m_1}^*(\mathbf{r}_1) Y_{l_2 m_2}(\mathbf{r}_1). \quad (1.60)
\end{aligned}$$

Здесь  $a > 0$ ,  $a_1 > 0$ ,  $a_2 > 0$  – вариационные параметры;  $\nu$ ,  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  – нецелые числа;  $\nu > -1$ ,  $\max(\nu_1, \nu_2) > 0$ ,  $\min(\nu_1, \nu_2) > -1$ . Подобные интегралы рассматриваются в [35–37] и вычисляются в эллипсоидальных координатах через известные вспомогательные функции [38], однако этот подход требует большого количества суммирований. Для ускорения вычислений нами предложен подход, представленный в следующем разделе.

#### 1.4.1. Вычисление двухцентровых интегралов

**Теорема 1.1.** *Трёхкратный двухцентровый интеграл*

$$F_{l_1 l_2}^{m_1 m_2}(a_1, \nu_1, a_2, \nu_2, \rho) = \int d\mathbf{r} r_1^{\nu_1-1} e^{-a_1 r_1} Y_{l_1 m_1}^*(\mathbf{r}_1) r_2^{\nu_2-1} e^{-a_2 r_2} Y_{l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \quad (1.61)$$

при  $a_1 > 0$ ,  $a_2 > 0$ ,  $\max(\nu_1, \nu_2) > 0$ ,  $\min(\nu_1, \nu_2) > -1$  может быть представлен как конечные суммы однократных интегралов.

*Доказательство.* Используем разложение плоских волн

$$e^{i\mathbf{x}\mathbf{y}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} i^l j_l(xy) \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\mathbf{x}) Y_{lm}(\mathbf{y}), \quad (1.62)$$

и преобразование Фурье

$$\begin{aligned}
f_{lm}(a, \nu, \mathbf{p}) &= \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}} e^{-ar} r^{\nu-1} Y_{lm}^*(\mathbf{r}) = 4\pi i^l Y_{lm}^*(\mathbf{p}) g_l(a, \nu, p), \\
e^{-ar} r^{\nu-1} Y_{lm}^*(\mathbf{r}) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{p} e^{-i\mathbf{p}\mathbf{r}} f_{lm}(a, \nu, \mathbf{p}), \quad (1.63)
\end{aligned}$$

$$g_l(a, \nu, p) = \int_0^{\infty} dr e^{-ar} r^{\nu+1} j_l(pr), \quad \nu + l > -2. \quad (1.64)$$

Здесь знак \* обозначает комплексно-сопряжённую функцию.

Используя преобразование Фурье (1.63) на центре  $\mathbf{r}_1$  и с учетом (1.41) трехкратный интеграл (1.61) сводится к конечной сумме однократных интегралов

$$F_{l_1 l_2}^{m_1 m_2}(a_1, \nu_1, a_2, \nu_2, \rho) = 8 \sum_{l=|l_1-l_2|, 2}^{l_1+l_2} (-1)^{\frac{3l+l_1-l_2}{2}} Y_{l0}(\boldsymbol{\rho}) \Upsilon_{ll_1 l_2}^{0m_1 m_2} \times \int_0^\infty dp p^2 j_l(\rho p) g_{l_1}(a_1, \nu_1, p) g_{l_2}(a_2, \nu_2, p), \quad (1.65)$$

где интегралы

$$\Upsilon_{ll_1 l_2}^{m m_1 m_2} = \int d\Omega_p Y_{lm}(\mathbf{p}) Y_{l_1 m_1}^*(\mathbf{p}) Y_{l_2 m_2}(\mathbf{p}), \quad (1.66)$$

вычисляются аналитически через использование коэффициенты Клебша-Гордана и имеют ненулевое значения при

$$m = m_2 - m_1, \quad l = |l_1 - l_2|, |l_1 - l_2| + 2, \dots, l_1 + l_2, \quad (1.67)$$

и  $j_l(p)$  – сферические функции Бесселя [39].  $\square$

**Теорема 1.2.** *Трехкратный двухцентровый интеграл*

$$Q_{l_1 l_2}^{m_1 m_2}(a, \nu, \rho) = \int d\mathbf{r} r_1^{-1} r_2^{\nu-1} e^{-ar_2} Y_{l_1 m_1}^*(\mathbf{r}_2) Y_{l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \quad (1.68)$$

при  $a > 0$ ,  $\nu > -1$  может быть вычислен аналитически через неполные гамма-функции.

*Доказательство.* Используя преобразование Фурье (1.63) на центре  $\mathbf{r}_1$  и с учетом (1.41) трехкратный интеграл (1.68) сводится к конечной сумме однократных интегралов

$$Q_{l_1 l_2}^{m_1 m_2}(a, \nu, \rho) = 8 \sum_{l=|l_1-l_2|, 2}^{l_1+l_2} (-1)^l Y_{l0}(\boldsymbol{\rho}) \Upsilon_{ll_1 l_2}^{0m_1 m_2} \int_0^\infty dp j_l(p\rho) g_l(a, \nu, p). \quad (1.69)$$

Далее используя следующее соотношение для интеграла от произведения двух сферических функций Бесселя [40]

$$\int_0^\infty dp j_l(p\rho) j_l(pr) = \frac{\pi}{2(2l+1)} \begin{cases} \rho^{-l-1} r^l, & \rho \geq r, \\ \rho^l r^{-l-1}, & \rho < r, \end{cases} \quad (1.70)$$

имеем

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty dp j_l(p\rho) g_l(a, \nu, p) &= \int_0^\infty dr r^{\nu+1} \exp(-ar) \int_0^\infty dp j_l(p\rho) j_l(pr) \\
&= \frac{\pi}{2(2l+1)} \left( \frac{1}{\rho^{l+1}} \int_0^\rho dr r^{\nu+l+1} \exp(-ar) + \rho^l \int_\rho^\infty dr r^{\nu-l} \exp(-ar) \right) \\
&= \frac{\pi}{2(2l+1)a^{\nu+1}} \left( \frac{1}{(a\rho)^{l+1}} \gamma(\nu+l+2, a\rho) + (a\rho)^l \Gamma(\nu-l+1, a\rho) \right), \quad (1.71)
\end{aligned}$$

где  $\Gamma(a, x)$  и  $\gamma(a, x)$  – верхняя и нижняя неполные гамма-функции [39]. Отсюда следует, что интегралы в (1.69) вычисляются аналитически через неполные гамма-функции.  $\square$

Из рекуррентных соотношений для сферических функций Бесселя [39]

$$j_l(pr) = \frac{(2l-1)}{pr} j_{l-1}(pr) - j_{l-2}(pr) = \frac{l-1}{pr} j_{l-1}(pr) - \frac{1}{p} \frac{d}{dr} j_{l-1}(pr), \quad (1.72)$$

следуют рекуррентные соотношения для интегралов (1.64)

$$\begin{aligned}
g_l(a, \nu, p) &= \frac{(2l-1)}{p} g_{l-1}(a, \nu-1, p) - g_{l-2}(a, \nu, p) \\
&= \frac{l+\nu}{p} g_{l-1}(a, \nu-1, p) - \frac{a}{p} g_{l-1}(a, \nu, p) \\
&= \frac{a}{p} \frac{2l-1}{\nu-l+1} g_{l-1}(a, \nu, p) - \frac{l+\nu}{\nu-l+1} g_{l-2}(a, \nu, p), \quad (1.73)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
g_0(a, \nu, p) &= \frac{\Gamma(\nu+1)}{p} \mathfrak{S} \left( \frac{1}{(a-ip)^{\nu+1}} \right) \\
&= \frac{\Gamma(\nu+1)}{p\sqrt{(a^2+p^2)^{\nu+1}}} \sin \left( (\nu+1) \arcsin \left( \frac{p}{\sqrt{a^2+p^2}} \right) \right). \quad (1.74)
\end{aligned}$$

Отметим, что из соотношений между сферическими и цилиндрическими функциями Бесселя [39] и формулы 6.621.1 в [40] следует выражение для интеграла (1.64) через гипергеометрическую функцию  ${}_2F_1(a, b; c; z)$ :

$$\begin{aligned}
g_l(a, \nu, p) &= \frac{p^l}{\sqrt{(a^2+p^2)^{l+\nu+2}}} \frac{\Gamma(l+\nu+2)}{(2l+1)!!} \\
&\quad \times {}_2F_1 \left( \frac{l+\nu+2}{2}, \frac{l-\nu}{2}; l + \frac{3}{2}; \frac{p^2}{a^2+p^2} \right). \quad (1.75)
\end{aligned}$$

Отсюда получаем следующие асимптотики для малых и больших значений  $p$

$$g_l(a, \nu, p) \sim p^l, \quad p \rightarrow 0; \quad g_l(a, \nu, p) \sim p^{-\nu-2}, \quad p \rightarrow \infty. \quad (1.76)$$

С учетом (1.76) подынтегральная функция в (1.65) ведет себя как

$$p^2 j_l(\rho p) g_{l_1}(a_1, \nu_1, p) g_{l_2}(a_2, \nu_2, p) \sim \begin{cases} p^{l+l_1+l_2+2}, & r \rightarrow 0, \\ p^{-s} \sin(\rho p - \frac{l\pi}{2}), & r \rightarrow \infty, \end{cases} \quad (1.77)$$

при  $s = \nu_1 + \nu_2 + 3 > 2$ .

Из полученных формул следует **Алгоритм** численного вычисления интеграла (1.65) с высокой точностью. Для экономии компьютерных ресурсов нами была реализована следующая оптимизация:

1. Чтобы избежать многократного пересчета функций  $g_{l_1}(a_1, \nu_1, p)$ ,  $g_{l_2}(a_2, \nu_2, p)$  для каждого значения  $l$ , интеграл (1.65) представлен в виде

$$F_{l_1 l_2}^{m_1 m_2}(a_1, \nu_1, a_2, \nu_2, \rho) = 8 \int_0^\infty dp p^2 g_{l_1}(a_1, \nu_1, p) g_{l_2}(a_2, \nu_2, p) f(p, \rho),$$

$$f(p, \rho) = \sum_{l=|l_1-l_2|, 2}^{l_1+l_2} (-1)^{\frac{-l+l_1-l_2}{2}} Y_{l_0}(\rho) \Upsilon_{l_1 l_2}^{0 m_1 m_2} j_l(\rho p), \quad (1.78)$$

т.е. сначала выполняется суммирование по  $l$ , а затем интегрирование по  $p$ .

2. Интервал интегрирования разделяется на две части  $[0, b]$  и  $[b, \infty]$ , где  $b \geq \pi/\rho$  – первый нуль функции Бесселя  $j_{|l_1-l_2|}(\rho p)$ . Интеграл на интервале  $[0, b]$  вычисляется с помощью квадратурных формул Гаусса-Кронрода или Гаусса-Лежандра высокого порядка, а для вычисления интеграла на интервале  $[b, \infty]$  используется определение сферических функций Бесселя

$$j_l(z) = \sin\left(z - \frac{\pi l}{2}\right) \sum_{k=0}^{\lfloor l/2 \rfloor} (-1)^k \frac{h_{2k}}{z^{2k+1}} + \cos\left(z - \frac{\pi l}{2}\right) \sum_{k=0}^{\lfloor (l-1)/2 \rfloor} (-1)^k \frac{h_{2k+1}}{z^{2k+2}}, \quad (1.79)$$

где скобки  $\lfloor \rfloor$  обозначает целую часть, а  $h_j$  – известные числа. В этом случае выражение для части интеграла (1.78) рассматриваемой на интервале  $[b, \infty]$  принимает вид

$$\int_b^{\infty} dpp^2 g_{l_1}(a_1, \nu_1, p) g_{l_2}(a_2, \nu_2, p) [s(p, \rho) \sin(\rho p) + c(p, \rho) \cos(\rho p)]. \quad (1.80)$$

Для вычисления интеграла (1.80) используется алгоритм, описанный в [41], и подпрограмма QAWFE [42].

3. Поскольку область изменения параметров  $l_i, a_i, \nu_i, p_i$  сложная и заранее неизвестная, мы создали структуру дерева на основе AVL-дерева [43]. Сначала ищется список, голова которого число  $l_i$ . Затем в найденном списке ищется список, голова которого число  $a_i$ . Далее в найденном списке ищется список, голова которого число  $a_i$ . И наконец в найденном списке ищется список, голова которого последний параметр  $p_i$ . Найдя последний параметр  $p_i$ , мы нашли узел, содержащий функцию для этой комбинации параметров. Если один из параметров  $l_i, a_i, \nu_i, p_i$  не найден, то список формируемый из данного и следующих параметров, добавляется в соответствующий список. В результате чтобы найти один параметр в дереве, требуется  $O(\log n)$  операций, где  $n$  – количество различных значений данного параметра. В нашем случае, поскольку количество комбинаций для каждого набора параметров довольно мало, для нахождения данного параметра достаточно 1–2 сравнений.

Матрица  $\mathbf{B}$  обобщенной задачи на собственные значения (1.58) плохо обусловленная (например, при  $N_{\max} = 5$  число обусловленности  $\sim 10^8$ ), поэтому все интегралы рассчитываются с точностью  $10^{-20}$  на языке FORTRAN с четверной точностью (quadropole precision).

Эффективность описанного выше **алгоритма** подтверждена численными экспериментами.

Например, при использовании шагов 1 и 2 оптимизации при  $N_{\max} = 5$  вре-

Таблица 1.2. Релятивистская энергия связи электрона  $E_e = E_R - c^2$  состояния  $1\sigma_g$  при  $\rho = 2/Z$ .

$Z$	Ион	$N_{\max}$	Энергия	Энергия [29]
1	$\text{H}_2^+$	2	-1.102 248 990	-1.102 641 581
		3	-1.102 624 606	
		4	-1.102 640 853	
		5	-1.102 641 574	
2	$\text{He}_2^{3+}$	2	-4.409 083 664	-4.410 654 728
		3	-4.410 586 724	
		4	-4.410 651 814	
		5	-4.410 654 700	
10	$\text{Ne}_2^{19+}$	2	-110.297 363 139	-110.337 204 410
		3	-110.335 418 709	
		4	-110.337 130 064	
		5	-110.337 203 677	
20	$\text{Ca}_2^{39+}$	2	-442.073 489 140	-442.239 997 265
		3	-442.231 839 925	
		4	-442.239 683 071	
		5	-442.239 984 905	
30	$\text{Zn}_2^{59+}$	2	-998.024 713 682	-998.426 763 032
		3	-998.404 961 752	
		4	-998.426 014 019	
		5	-998.426 737 183	
40	$\text{Zr}_2^{79+}$	2	-1782.802 217 068	-1783.587 355 445
		3	-1783.539 606 894	
		4	-1783.585 615 512	
		5	-1783.587 315 610	

мя вычисления всех элементов матриц алгебраической задачи на собственные значения сократилось примерно в 4.5 раза, а хранение параметров  $l_i$ ,  $a_i$ ,  $\nu_i$ ,  $p_i$  и соответствующих значений функций в виде дерева, позволило сократить время расчета ещё примерно в 5 раз. При  $N_{\max} = 5$  время одной итерации (включая расчеты энергии, соответствующего градиента и гессиана) на суперкомпьютере

Таблица 1.3. Продолжение таблицы 1.2.

$Z$	Ион	$N_{\max}$	Энергия	Энергия [29]
50	$\text{Sn}_2^{99+}$	2	-2803.286 356 845	
		3	-2804.566 122 743	
		4	-2804.656 452 590	
		5	-2804.659 770 918	-2804.659 807 931
60	$\text{Nd}_2^{119+}$	2	-4069.063 950 398	
		3	-4071.139 360 212	
		4	-4071.304 123 628	
		5	-4071.309 804 433	-4071.309 830 161
70	$\text{Yb}_2^{139+}$	2	-5593.251 717 146	
		3	-5596.462 436 297	
		4	-5596.746 534 092	
		5	-5596.754 858 416	-5596.754 864 752
80	$\text{Hg}_2^{159+}$	2	-7393.964 617 394	
		3	-7398.751 717 018	
		4	-7399.218 916 979	
		5	-7399.228 761 754	-7399.228 805 892
90	$\text{Th}_2^{179+}$	2	-9497.103 757 814	
		3	-9504.013 069 800	
		4	-9504.748 342 655	
		5	-9504.756 578 763	-9504.756 746 927
92	$\text{U}_2^{183+}$	2	-9957.149 867 657	
		3	-9964.557 040 570	
		4	-9965.357 892 685	
		5	-9965.365 278 947	-9965.365 468 058

«Говорун» (Intel® Xeon® Platinum 8268, 24 ядра, 2.9 ГГц) составляет примерно 12 мин.

#### 1.4.2. Результаты

Сначала вычисляется релятивистская энергия электрона  $E_R$  состояния  $1\sigma_g$  в ионе  $\text{H}_2^+$ . Поскольку для легких ионов энергия связи электрона  $E_e = E_R -$

Таблица 1.4. Продолжение таблицы 1.2.

$Z$	Ион	$N_{\max}$	Энергия	Энергия [29]
100	$\text{Fm}_2^{199+}$	2	-11942.178 005 611	-11952.941 940 110
		3	-11951.832 987 584	
		4	-11952.939 381 324	
		5	-11952.941 727 610	
110	$\text{Ds}_2^{219+}$	2	-14796.324 879 456	
		3	-14809.322 202 267	
		4	-14810.852 901 248	
		5	-14810.898 911 675	
118	$\text{Og}_2^{235+}$	2	-17461.232 762 069	
		3	-17477.122 912 713	
		4	-17479.073 413 320	
		5	-17479.125 249 624	
121	$121_2^{241+}$	2	-18577.427 339 685	
		3	-18594.349 381 894	
		4	-18596.454 717 052	
		5	-18596.509 996 585	

$c^2$  в релятивистском и нерелятивистском приближении близки, были выбраны начальные приближения для нелинейных параметров  $\lambda_\kappa, \mu_\kappa$  (1.50)

$$\lambda_\kappa = \mu_\kappa = c^{-1} \sqrt{c^4 - E_R^2} \equiv c^{-1} \sqrt{-E_e(2c^2 + E_e)} \approx \sqrt{-2E_e}. \quad (1.81)$$

Затем шаг за шагом была рассчитана релятивистская энергия  $1\sigma_g$  состояния  $E_R$  других ионов, используя в качестве начальных приближений значения  $\lambda_\kappa, \mu_\kappa$  для более лёгкого иона с зарядом  $Z_{\text{old}}$ , которые домножались на коэффициент  $Z/Z_{\text{old}}$ . Проведённые численные эксперименты показывают, что при  $N_{\max} = 2$  и  $N_{\max} = 3$  вычисленные релятивистские энергии электрона не зависят от последовательности зарядов (т.е., например, для вычисления энергий электрона  $\text{Ca}_2^{39+}$  можно вычислять нелинейные параметры последовательно как для атомов с зарядами  $Z = 1, 2, 3, 4, \dots, 19$ ). Для случая  $N_{\max} = 4$  и  $N_{\max} = 5$  существует много минимаксных решений, поэтому сначала вычислялись релятивистские

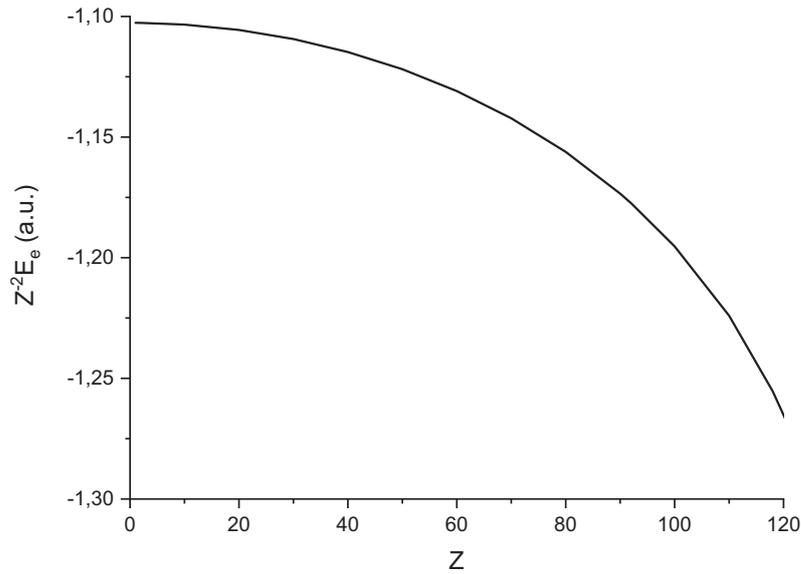


Рис. 1.3. Масштабированная релятивистская энергия связи электрона  $Z^{-2}E_e$  в зависимости от заряда  $Z$ .

энергии электрона с зарядом шага 1, затем пересчитывались различные поправки к нелинейным параметрам  $\lambda_\kappa$  и  $\mu_\kappa$ .

В таблицах 1.2–1.4 представлены вычисленные значения релятивистской энергии связи электрона  $E_e$  состояния  $1\sigma_g$  различных ионов в зависимости от числа  $N_{\max}$  и дано их сравнение с результатами, приведенными в [29]. В расчетах использовалось значение скорости света  $c = 137.0359895$  и предполагалось, что кулоновские центры находятся на «химическом» межъядерном расстоянии  $\rho = 2/Z$ . Из результатов, представленных в таблицах 1.2–1.4, мы видим, что наши вычисленные релятивистской энергии связи электрона дают верхнюю границу точных энергий с монотонной сходимостью при увеличении  $N_{\max}$ . При  $N_{\max} = 5$  наши результаты сравнимы с результатами [29] с относительной ошибкой  $10^{-7} - 10^{-8}$ .

Это подтверждает справедливость подхода, данного в [34] для односторонней сходимости минимаксной оптимизации при условии (1.54). Однако при  $N_{\max} = 5$  получились ложные решения при больших зарядах. При исследовании ложного решения оказалось, что при  $n_p = n_q = 5$ ,  $\kappa = -1$   $c_{n_q\kappa} \neq 0$  и  $|d_{n_q\kappa}| < 10^{-10}$ , т.е. мы получили промежуточное приближение для параметров,

которое не удовлетворяет условию (1.54). Поэтому в алгоритм была встроена проверка коэффициентов  $c_{n_p\kappa}$  и  $d_{n_q\kappa}$  в уравнении (1.49), и если один из них по модулю меньше, чем  $\varepsilon \sim 10^{-10}$ , то ко всем нелинейным параметрам добавляется  $\sqrt{\varepsilon} \sim 10^{-5}$ . Это позволило устранить возможные ложные решения.

На рисунке 1.3 показана зависимость энергии связи электрона  $Z^{-2}E_e$  в релятивистском приближении от заряда  $Z$ . Из рисунка 1.3 видно, что с увеличением заряда  $Z$  энергия связи увеличивается, в отличие нерелятивистского приближения, где энергии связи не зависит от заряда  $Z$ .

## 1.5. Выводы к первой главе

1. Разработана новая вычислительная схема, основанная на модифицированном методе Ньютона в сочетании с методами отрицательного направления кривизны для решения минимаксной (или максиминной) задачи. Эффективность предложенной схемы подтверждена численными экспериментами решения эталонных задач, и соответствующие итерационные процессы сходятся к искомой минимаксной точке не только при начальном приближении заданном в выпукло-вогнутой области, но и с начальным приближением, заданным в невыпукло-невогнутой, выпукло-невогнутой и невыпукло-вогнутой областях.

2. Разработана новая вычислительная схема для получения надежных верхних оценок энергии в релятивистском приближении решений уравнения двух кулоновских центров Дирака, построенных линейными комбинациями спинорных орбиталей слейтеровского типа с нецелыми степенями по радиальной переменной. Использование независимых больших и малых компонент спинора Дирака на каждой орбитали позволяет устранять ложные решения.

3. Представлен алгоритм вычисления двухцентровых трехкратных интегралов с высокой точностью, возникающих при вычислении матричных элементов от произведения спинорных орбиталей слейтеровского типа с нецелыми степенями по радиальной переменной, относящихся к двум разным центрам.

4. Эффективность использования независимых больших и малых компонент спинора Дирака на каждой орбитали подтверждена тем, что для достижения точности энергии электрона порядка  $10^{-8}$  в релятивистском приближении от малых  $Z = 1$  до больших значений зарядов  $Z = 121$  атомных ядер потребовалось 62 базисных функций, что значительно меньше по сравнению с ранее известными расчетами других авторов.

## Глава 2

## Схемы метода конечных элементов решения краевых задач для систем обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка

В данной главе мы представляем новый алгоритм метода конечных элементов (МКЭ), реализованный в виде программы KANTBP 5M в системе MAPLE для решения краевых задач для систем обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка с непрерывными или кусочно-непрерывными вещественными или комплексными коэффициентами. Искомое решение на конечном интервале вещественной независимой переменной подчиняется однородным краевым условиям Дирихле, Неймана или Робина. Дискретизация осуществляется с помощью МКЭ с использованием интерполяционных полиномов Эрмита с произвольной кратностью узлов, что сохраняет непрерывность производных искомых решений.

Для задачи на связанные состояния, когда собственные функции экспоненциально быстро убывают в асимптотических областях, обычно используются краевые условия Дирихле или Неймана. Для сведения задачи рассеяния с различным числом асимптотически связанных или запутанных открытых каналов, искомые асимптотические решения аппроксимируются на границах интервала однородными краевыми условиями Робина. Соответствующие алгебраические задачи решаются с помощью встроенных процедур линейной алгебры. Для расчета метастабильных состояний с комплексными собственными значениями энергии, из асимптотических решений следуют краевые условия Робина, зависящие от спектрального параметра. Для решения соответствующих алгебраических задач реализована итерационная схема Ньютона.

В качестве теста рассматриваются задачи на связанные и метастабильные

состояния и многоканальная задача рассеяния для системы ОДУ с кусочно-постоянными коэффициентами, которые могут быть решены с произвольной точностью методом сшивки фундаментальных решений (МСФР).

Предложенный подход применен для оценки спектра связанных и метастабильных состояний двухатомной молекулы (димера) бериллия  $\text{Be}_2$  в основном состоянии  $X^1\Sigma_g^+$  по движению четырех электронов. Интерес к данной задаче связан с тем, что в экспериментах 2009 года [44] были найдены 11 колебательных связанных состояний, однако ряд теоретических исследований [5–7, 45–47] показал наличие двенадцатого слабосвязанного колебательного состояния в димере бериллия. В квантовохимических расчётах потенциал (коэффициент ОДУ) задан на неравномерной сетке значений независимой переменной, при этом для расчёта спектра потребовалось расширить интервал. Для этого использовалась дополнительная информация о взаимодействии атомов, составляющих двухатомную молекулу, на больших межатомных расстояниях, которое определяется ван-дер-ваальсовым взаимодействием, обратно пропорциональным шестой степени независимой переменной с константой, определяемой из теории [48, 49]. При этом мы столкнулись с проблемой, как сопоставить асимптотическое разложение кривой потенциальной энергии с его табличными числовыми значениями (в пределах точности их вычисления) на подходящем достаточно большом расстоянии и правильно вычислить требуемые наборы связанных и метастабильных состояний.

В данной главе представлены полученные спектр связанных и метастабильных состояний димера бериллия. Существование этих метастабильных состояний с комплекснозначными собственными энергиями подтверждается расчетом соответствующих резонансных состояний рассеяния с вещественными значениями энергии. Теоретические оценки имеют большое значение для дальнейших экспериментов по лазерной спектроскопии димера бериллия. Это важно и для моделирования приповерхностной диффузии димеров бериллия [50] в связи с известным многофункциональным применением бериллиевых сплавов в со-

временных технологиях электронной, космической и атомной промышленности [51], и, в частности, в проекте международного экспериментального термоядерного реактора (ITER) [52]. Сходные задачи возникают в теории волноводной дифракции. Программа KANTBP 5M может быть адаптирована к решению этих задач [ГЧ4].

Расчеты проводились на PC Intel Pentium 987  $2 \times 1.5$  GHz, 4 Gb, 64bit.

Результаты второй главы опубликованы в работах [ГЧ2, ГЧ3, ГЧ4].

## 2.1. Постановка задачи

### 2.1.1. Краевые задачи

Программа KANTBP 5M предназначена для численного решения с заданной точностью краевых задач для системы  $N$  ОДУ второго порядка относительно неизвестной вектор-функции  $\Phi(z) = (\Phi_1(z), \dots, \Phi_N(z))^T$  независимой переменной  $z \in (z^{\min}, z^{\max})$ :

$$\begin{aligned} (\mathbf{D} - E\mathbf{I})\Phi(z) \equiv & \left( -\frac{1}{f_B(z)}\mathbf{I}\frac{d}{dz}f_A(z)\frac{d}{dz} + \mathbf{V}(z) \right. \\ & \left. + \frac{f_A(z)}{f_B(z)}\mathbf{Q}(z)\frac{d}{dz} + \frac{1}{f_B(z)}\frac{df_A(z)}{dz}\mathbf{Q}(z) - E\mathbf{I} \right)\Phi(z) = 0. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Здесь  $f_B(z) > 0$  и  $f_A(z) > 0$  – непрерывные или кусочно-непрерывные положительные функции,  $\mathbf{I}$ ,  $\mathbf{V}(z)$  и  $\mathbf{Q}(z)$  – единичная, симметричная и антисимметричная матрицы размерностью  $N \times N$ . Элементы  $V_{ij}(z) = V_{ji}(z)$  и  $Q_{ij}(z) = -Q_{ji}(z)$  матриц  $\mathbf{V}(z)$  и  $\mathbf{Q}(z)$ , называемые эффективными потенциалами, являются непрерывными или кусочно-непрерывными вещественными или комплекснозначными коэффициентами, обеспечивающие существование нетривиальных решений  $\Phi(z)$ , из пространства Соболева  $\mathcal{H}_2^{s \geq 1}(\Omega)$ , подчиненные однородным краевым условиям

Дирихле, Неймана или Робина

$$\begin{aligned} \Phi(z^t) &= 0, \quad t = \min, \max, \\ \lim_{z \rightarrow z^t} f_A(z) \left( \mathbf{I} \frac{d}{dz} - \mathbf{Q}(z) \right) \Phi(z) &= 0, \\ \left( \mathbf{I} \frac{d}{dz} - \mathbf{Q}(z) \right) \Phi(z) \Big|_{z=z^t} &= \mathbf{G}(z^t) \Phi(z^t), \quad \mathbf{G}(z) = \mathcal{R}(z) - \mathbf{Q}(z) \end{aligned} \quad (2.2)$$

в граничных точках интервала  $z \in (z^{\min}, z^{\max})$  при заданных вещественных или комплексных матриц логарифмических производных  $\mathcal{R}(z)$  размерностью  $N \times N$ .

### 2.1.2. Задача рассеяния

При заданной энергии  $E$  искомая волновая функция при  $z \rightarrow \pm\infty$  может быть записана в виде «падающая волна + уходящие волны»:

$$\Phi_{\rightarrow}(z \rightarrow \pm\infty) = \begin{cases} \mathbf{X}_{\min}^{(\rightarrow)}(z) + \mathbf{X}_{\min}^{(\leftarrow)}(z) \mathbf{R}_{\rightarrow} + \mathbf{X}_{\min}^{(c)}(z) \mathbf{R}_{\rightarrow}^c, & z \rightarrow -\infty, \\ \mathbf{X}_{\max}^{(\rightarrow)}(z) \mathbf{T}_{\rightarrow} + \mathbf{X}_{\max}^{(c)}(z) \mathbf{T}_{\rightarrow}^c, & z \rightarrow +\infty, \end{cases} \quad (2.3)$$

$$\Phi_{\leftarrow}(z \rightarrow \pm\infty) = \begin{cases} \mathbf{X}_{\min}^{(\leftarrow)}(z) \mathbf{T}_{\leftarrow} + \mathbf{X}_{\min}^{(c)}(z) \mathbf{T}_{\leftarrow}^c, & z \rightarrow -\infty, \\ \mathbf{X}_{\max}^{(\leftarrow)}(z) + \mathbf{X}_{\max}^{(\rightarrow)}(z) \mathbf{R}_{\leftarrow} + \mathbf{X}_{\max}^{(c)}(z) \mathbf{R}_{\leftarrow}^c, & z \rightarrow +\infty. \end{cases} \quad (2.4)$$

Здесь нижний индекс « $\rightarrow$ » или « $\leftarrow$ » означает направление падающей волны;  $\Phi_{\rightarrow}(z)$  и  $\Phi_{\leftarrow}(z)$  – искомые матричные решения размерностью  $N \times N_o^L$  и  $N \times N_o^R$ , где  $N_o^L$  и  $N_o^R$  – число открытых каналов, т.е. число пар линейно независимых осциллирующих решений в асимптотической области  $z \rightarrow -\infty$  и  $z \rightarrow +\infty$ ;  $\mathbf{X}_{\min}^{(\rightarrow)}(z)$  и  $\mathbf{X}_{\min}^{(\leftarrow)}(z)$  – матрицы размерностью  $N \times N_o^L$ , составленные из известных осциллирующих асимптотических решений при  $z \rightarrow -\infty$ , которые трактуются как волны, движущиеся в направлении указанном стрелкой; аналогично,  $\mathbf{X}_{\max}^{(\rightarrow)}(z)$  и  $\mathbf{X}_{\max}^{(\leftarrow)}(z)$  – матрицы размерностью  $N \times N_o^R$  при  $z \rightarrow +\infty$ ;  $\mathbf{X}_{\min}^{(c)}(z)$  и  $\mathbf{X}_{\max}^{(c)}(z)$  матрицы составленные из известных экспоненциально убывающих решений, соответствующих закрытым каналам, их размерность  $N \times (N - N_o^L)$  и  $N \times (N - N_o^R)$ ;  $\mathbf{R}_{\rightarrow}$  и  $\mathbf{R}_{\leftarrow}$  – искомые квадратные матрицы амплитуд отражения

размерностью  $N_o^L \times N_o^L$  и  $N_o^R \times N_o^R$ ;  $\mathbf{T}_{\rightarrow}$  и  $\mathbf{T}_{\leftarrow}$  искомые прямоугольные матрицы амплитуд прохождения размерностью  $N_o^R \times N_o^L$  и  $N_o^L \times N_o^R$ ;  $\mathbf{R}_{\rightarrow}^c$ ,  $\mathbf{T}_{\leftarrow}^c$  и  $\mathbf{T}_{\rightarrow}^c$ ,  $\mathbf{R}_{\leftarrow}^c$  – вспомогательные матрицы размерностью  $(N - N_o^L) \times N_o^L$  и  $(N - N_o^R) \times N_o^R$ .

Для вещественнозначных потенциалов  $\mathbf{V}(z)$  и  $\mathbf{Q}(z)$  амплитуды прохождения  $\mathbf{T}_{\rightarrow}$ ,  $\mathbf{T}_{\leftarrow}$  и отражения  $\mathbf{R}_{\rightarrow}$ ,  $\mathbf{R}_{\leftarrow}$  удовлетворяют соотношениям

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_{\rightarrow}^{\dagger} \mathbf{T}_{\rightarrow} + \mathbf{R}_{\rightarrow}^{\dagger} \mathbf{R}_{\rightarrow} &= \mathbf{I}_{oo}, & \mathbf{T}_{\leftarrow}^{\dagger} \mathbf{T}_{\leftarrow} + \mathbf{R}_{\leftarrow}^{\dagger} \mathbf{R}_{\leftarrow} &= \mathbf{I}_{oo}, \\ \mathbf{T}_{\rightarrow}^{\dagger} \mathbf{R}_{\leftarrow} + \mathbf{R}_{\rightarrow}^{\dagger} \mathbf{T}_{\leftarrow} &= \mathbf{0}, & \mathbf{R}_{\leftarrow}^{\dagger} \mathbf{T}_{\rightarrow} + \mathbf{T}_{\leftarrow}^{\dagger} \mathbf{R}_{\rightarrow} &= \mathbf{0}, \\ \mathbf{T}_{\rightarrow}^T &= \mathbf{T}_{\leftarrow}, & \mathbf{R}_{\rightarrow}^T &= \mathbf{R}_{\rightarrow}, & \mathbf{R}_{\leftarrow}^T &= \mathbf{R}_{\leftarrow}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Это означает, что  $\mathbf{S}$ -матрица, составленная из амплитуд прохождения  $\mathbf{T}_{\rightarrow}$ ,  $\mathbf{T}_{\leftarrow}$  и отражения  $\mathbf{R}_{\rightarrow}$ ,  $\mathbf{R}_{\leftarrow}$ ,

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \mathbf{R}_{\rightarrow} & \mathbf{T}_{\leftarrow} \\ \mathbf{T}_{\rightarrow} & \mathbf{R}_{\leftarrow} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{S}^{\dagger} \mathbf{S} = \mathbf{S} \mathbf{S}^{\dagger} = \mathbf{I}, \quad \mathbf{S} = \mathbf{S}^T \quad (2.6)$$

является унитарной и симметричной. Здесь  $\dagger$  и  $T$  обозначают сопряженное транспонирование и транспонирование матрицы. Для комплексных потенциалов  $\mathbf{V}(z)$  и  $\mathbf{Q}(z)$  выполняются только последние три условия (2.5) и  $\mathbf{S}$ -матрица является только симметричной  $\mathbf{S} = \mathbf{S}^T$ .

Если в асимптотической области коэффициенты системы ОДУ (2.1)  $f_B(z) = f_A(z) = 1$ ,  $Q_{ij}(z) = 0$ , а коэффициенты  $V_{ij}(z \rightarrow -\infty) = V_{ij}^L$  или  $V_{ij}(z \rightarrow +\infty) = V_{ij}^R$  не зависят от  $z$ , то асимптотические решения  $\mathbf{X}_i^{(*)}(z \rightarrow \pm\infty)$  выражаются через её фундаментальные решения:

для открытых каналов  $i = i_o = 1, \dots, N_o^{L,R}$ :

$$\mathbf{X}_{i_o}^{(\overleftrightarrow{c})}(z \rightarrow \pm\infty) \rightarrow \frac{\exp\left(\pm i \sqrt{E - \lambda_{i_o}^{L,R}} z\right)}{\sqrt[4]{E - \lambda_{i_o}^{L,R}}} \Psi_{i_o}^{L,R}, \quad \lambda_{i_o}^{L,R} < E, \quad (2.7)$$

и для закрытых каналов  $i = i_c = N_o^{L,R} + 1, \dots, N$ :

$$\mathbf{X}_{i_c}^{(c)}(z \rightarrow \pm\infty) \rightarrow \exp\left(-\sqrt{\lambda_{i_c}^{L,R} - E} |z|\right) \Psi_{i_c}^{L,R}, \quad \lambda_{i_c}^{L,R} \geq E. \quad (2.8)$$

Здесь  $\lambda_i^{L,R}$  и  $\Psi_i^{L,R} = \{\Psi_{1i}^{L,R}, \dots, \Psi_{N_i}^{L,R}\}^T$  – решения алгебраической задачи на собственные значения

$$\mathbf{V}^{L,R} \Psi_i^{L,R} = \lambda_i^{L,R} \Psi_i^{L,R}, \quad (\Psi_i^{L,R})^T \Psi_j^{L,R} = \delta_{ij}. \quad (2.9)$$

В стандартном случае незапутанных каналов,  $V_{i \neq j}^{L,R} = 0$ , решение системы (2.9) имеет вид  $\lambda_i^{L,R} = V_{ii}^{L,R}$  и  $\Psi_{ji}^{L,R} = \delta_{ji}$ .

### 2.1.3. Связанные и метастабильные состояния

Как и для задачи рассеяния, при редукции задачи на связанные или на метастабильные состояния на конечный интервал, из асимптотических решений следует, что в краевых точках интервала в общем случае должны быть заданы краевые условия Робина зависящие от собственного значения энергии. Однако, для задачи на связанные состояния в большинстве случаев достаточно ограничиться краевыми условиями Дирихле или Неймана. Для задачи на метастабильные состояния краевые условия Робина следуют из фундаментальных асимптотических решений соответствующих уходящим волнам и в литературе называются краевыми условиями Сегерта [8, 53]:

$$\Phi(z \rightarrow \pm\infty) = \begin{cases} \mathbf{X}_{\min}^{(\leftarrow)}(z) \mathbf{O}_{\leftarrow} + \mathbf{X}_{\min}^{(c)}(z) \mathbf{O}_{\leftarrow}^c, & z \rightarrow -\infty, \\ \mathbf{X}_{\max}^{(\rightarrow)}(z) \mathbf{O}_{\rightarrow} + \mathbf{X}_{\max}^{(c)}(z) \mathbf{O}_{\rightarrow}^c, & z \rightarrow +\infty, \end{cases} \quad (2.10)$$

где  $\mathbf{O}_{\leftarrow}$  и  $\mathbf{O}_{\rightarrow}$  – искомые матрицы амплитуд уходящих волн размерностью  $N_o^L \times M$  и  $N_o^R \times M$ ,  $\mathbf{O}_{\leftarrow}^c$  и  $\mathbf{O}_{\rightarrow}^c$  – вспомогательные матрицы размерностью  $(N - N_o^L) \times M$  и  $(N - N_o^R) \times M$ .

Если в (2.1)  $f_B(z) = f_A(z) = 1$ ,  $Q_{ij}(z) = 0$ ,  $V_{ij}(z) = V_{ij}^{L,R}$  в рассматриваемой асимптотической области, то асимптотические решения  $\mathbf{X}_i^{(*)}(z \rightarrow \pm\infty)$  выражаются через её фундаментальные решения:

*для связанных состояний:*

$$\mathbf{X}_{i_c}^{(c)}(z \rightarrow \pm\infty) \rightarrow \exp\left(-\sqrt{\lambda_{i_c}^{L,R} - E_i} |z|\right) \Psi_{i_c}^{L,R}, \quad \lambda_{i_c}^{L,R} \geq E, \quad (2.11)$$

где  $i_c = 1, \dots, N$ , и для метастабильных состояний:

$$\begin{aligned} \mathbf{X}_{i_o}^{(\overleftarrow{\lambda})}(z \rightarrow \pm\infty) &\rightarrow \exp\left(+i\sqrt{E - \lambda_{i_o}^{L,R}}|z|\right) \Psi_{i_o}^{L,R}, \quad \lambda_{i_o}^{L,R} < \Re E, \\ \mathbf{X}_{i_c}^{(c)}(z \rightarrow \pm\infty) &\rightarrow \exp\left(-\sqrt{\lambda_{i_c}^{L,R} - E}|z|\right) \Psi_{i_c}^{L,R}, \quad \lambda_{i_c}^{L,R} \geq \Re E, \end{aligned} \quad (2.12)$$

где  $i_o = 1, \dots, N_o^{L,R}$  и  $i_c = N_o^{L,R} + 1, \dots, N$ . В данном случае матрица логарифмических производных  $\mathcal{R}(z^t)$  для соответствующих краевых условий Робина принимает вид

$$\mathcal{R}(z^t) = \Psi^{L,R} \mathbf{F}^{L,R} (\Psi^{L,R})^{-1}, \quad (2.13)$$

где  $\mathbf{F}^{L,R} = \text{diag}\left(\dots, \pm\sqrt{\lambda_{i_c}^{L,R} - E}, \dots, \mp i\sqrt{E - \lambda_{i_o}^{L,R}}, \dots\right)$  и  $\Psi^{L,R}$  – матрица, составленная из решений  $\Psi_j^{L,R}$  алгебраической задачи на собственные значения (2.9).

Собственные функции  $\Phi^{(m)}(z)$  подчиняются условиям нормировки и ортогональности

$$\langle \Phi^{(m)}(z) | \Phi^{(m')}(z) \rangle = \int_{z^{\min}}^{z^{\max}} f_B(z) (\Phi^{(m)}(z))^\bullet \Phi^{(m')}(z) dz = \delta_{mm'}, \quad (2.14)$$

где  $\bullet$  означает эрмитово сопряжение  $\dagger$  для задачи на связанные состояния или транспонирование  $T$  для задачи на метастабильные состояния.

Если коэффициенты системы ОДУ (2.1) вещественные, то собственные значения  $E$  задачи на связанные состояния вещественные,  $E_1 \leq E_2 \leq \dots$ , а задачи на метастабильные состояния – комплексные с отрицательной мнимой частью,  $E = \Re E + i\Im E$ ,  $\Im E < 0$ :  $\Re E_1 \leq \Re E_2 \leq \dots$ .

#### 2.1.4. Конечно-элементная схема

Высокоточные вычислительные схемы МКЭ для решения краевых задач (2.1), (2.2) выводятся из симметричного квадратичного функционала

$$\begin{aligned} \Xi(\Phi, E, z^{\min}, z^{\max}) &\equiv \int_{z^{\min}}^{z^{\max}} \Phi^\bullet(z) (\mathbf{D} - E \mathbf{I}) \Phi(z) dz = \Pi(\Phi, E, z^{\min}, z^{\max}) \\ &- f^A(z^{\max}) \Phi^\bullet(z^{\max}) \mathbf{G}(z^{\max}) \Phi(z^{\max}) + f^A(z^{\min}) \Phi^\bullet(z^{\min}) \mathbf{G}(z^{\min}) \Phi(z^{\min}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Pi(\Phi, E, z^{\min}, z^{\max}) = & \int_{z^{\min}}^{z^{\max}} \left[ f^A(z) \frac{d\Phi^\bullet(z)}{dz} \frac{d\Phi(z)}{dz} + f^B(z) \Phi^\bullet(z) \mathbf{V}(z) \Phi(z) \right. \\
& + f^A(z) \Phi^\bullet(z) \mathbf{Q}(z) \frac{d\Phi(z)}{dz} - f^A(z) \frac{d\Phi(z)^\bullet}{dz} \mathbf{Q}(z) \Phi(z) \\
& \left. - f^B(z) E \Phi^\bullet(z) \Phi(z) \right] dz, \tag{2.15}
\end{aligned}$$

где  $\mathbf{G}(z) = \mathcal{R}(z) - \mathbf{Q}(z)$  – симметричная матрица размерности  $N \times N$ . Общая идея МКЭ в одномерном пространстве состоит в том, чтобы разделить интервал  $[z^{\min}, z^{\max}]$  на множество малых подынтервалов, называемых элементами. Выбор размера (длины) подынтервалов достаточно свободен для учета физических свойств или качественного поведения искомых решений, таких как гладкость.

Интервал  $\Delta = [z^{\min}, z^{\max}]$  покрывается набором из  $n$  подынтервалов  $\Delta_j = [z_{(j-1)}, z_{(j)}]$ ,  $z_{(0)} = z^{\min}$ ,  $z_{(n)} = z^{\max}$  таким образом, что  $\Delta = \bigcup_{j=1}^n \Delta_j$ . На каждом подынтервале  $\Delta_j = [z_{(j-1)}, z_{(j)}]$  длины  $h_j = z_{(j)} - z_{(j-1)}$  вводится набор локальных функций, интерполяционных полиномов Эрмита [54]:  $\varphi_r^\kappa(z)$ ,  $r = 0, \dots, p$ ,  $\kappa = 0, \dots, \kappa_r^{\max} - 1$ , где  $\kappa_r^{\max}$  – кратность узлов  $z_r \in \Delta_j$ ,  $z_0 = z_{(j-1)}$ ,  $z_p = z_{(j)}$ . Значения функций  $\varphi_r^\kappa(z)$  порядка  $p' = \sum_{r=0}^p \kappa_r^{\max} - 1$  с их производными до порядка  $(\kappa_r^{\max} - 1)$  определяются выражениями

$$\varphi_r^\kappa(z_{r'}) = \delta_{rr'} \delta_{\kappa 0}, \quad \left. \frac{d^{\kappa'} \varphi_r^\kappa(z)}{dz^{\kappa'}} \right|_{z=z_{r'}} = \delta_{rr'} \delta_{\kappa \kappa'} \tag{2.16}$$

и рассчитываются по аналитическим формулам [55]. Численное решение  $\Phi^h(z) \approx \Phi(z)$  ищется в виде конечной суммы

$$\Phi^h(z) = \sum_{s=0}^{L-1} \Phi_s^h N_s(z), \quad \Phi_s^h = (\Phi_{s1}^h, \dots, \Phi_{sN}^h)^T, \quad \left. \frac{d^\kappa N_s(z)}{dz^\kappa} \right|_{z=z_p} = \delta_{ss'(\kappa, \rho)}, \tag{2.17}$$

по базису локальных функций  $N_s(z)$ , которые строятся сшивкой интерполяционных полиномов Эрмита (подробности см. в [55, 56]). Подстановка (2.17) в квадратичный функционал (2.15) приводит к алгебраической задаче относительно неизвестных собственных значений  $E$  или элементов  $\mathbf{S}$ -матрицы и векто-

ров  $\Phi^h = \{\Phi_\mu^h\}_{\mu=1}^{LN} = \{\{\Phi_{si}^h\}_{i=1}^N\}_{s=0}^{L-1}$ .

$$(\mathbf{A} - E\mathbf{B})\Phi^h = 0. \quad (2.18)$$

Здесь матрица жесткости  $\mathbf{A} = \mathbf{A}^{(2)} + \mathbf{A}^{(1)} + \mathbf{V} + \mathbf{M}^{\min} - \mathbf{M}^{\max}$  и положительно определенная матрица масс  $\mathbf{B}$  являются симметричными ленточными матрицами размерностью  $NL \times NL$ :

$$\begin{aligned} A_{\mu_1, \mu_2}^{(2)} &= \int_{\Delta} \frac{dN_{s_1}(z)}{dz} \delta_{i_1 i_2} \frac{dN_{s_2}(z)}{dz} f_A(z) dz, \\ A_{\mu_1, \mu_2}^{(1)} &= \int_{\Delta} \left( N_{s_1}(z) Q_{i_1 i_2}(z) \frac{dN_{s_2}(z)}{dz} - \frac{dN_{s_1}(z)}{dz} Q_{i_1 i_2}(z) N_{s_2}(z) \right) f_A(z) dz, \\ V_{\mu_1, \mu_2} &= \int_{\Delta} N_{s_1}(z) V_{i_1 i_2}(z) N_{s_2}(z) f_B(z) dz, \\ B_{\mu_1, \mu_2} &= \int_{\Delta} N_{s_1}(z) \delta_{i_1 i_2} N_{s_2}(z) f_B(z) dz. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Согласно определению локальной функции  $N_s(z)$ , интегралы в (2.19) вычисляются только на тех подынтервалах  $\Delta_j$ , на которых обе базисные функции  $N_{s_1}(z)$  и  $N_{s_2}(z)$  не равны нулю. Матрицы  $\mathbf{M}^{\max}$  и  $\mathbf{M}^{\min}$  размерностью  $NL \times NL$  имеют только одну ненулевую подматрицу размерностью  $N \times N$ :

$$M_{\nu_1, \nu_2}^{\min} = f_A(z^{\min}) R_{\nu_1, \nu_2}(z^{\min}), \quad M_{\nu_0 + \nu_1, \nu_0 + \nu_2}^{\max} = f_A(z^{\max}) R_{\nu_1, \nu_2}(z^{\max}), \quad (2.20)$$

где  $\nu_0 = N(L - \kappa_r^{\max})$  соответственно. Алгебраическая задача на собственные значения решается либо с помощью встроенных процедур линейной алгебры, либо с помощью непрерывного аналога метода Ньютона [8].

## 2.2. Система ОДУ с кусочно-постоянными потенциалами

В качестве примера рассмотрим двумерную краевую задачу для уравнения Шрёдингера

$$\left( -\frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(y, z) - E \right) \Psi(y, z) = 0 \quad (2.21)$$

с потенциалом

$$V(y, z) = \{0, z < -2; -2y, |z| \leq 2; 2y, z > 2\} \quad (2.22)$$

в области  $\Omega_{yz} = \{y \in (0, \pi), z \in (-\infty, +\infty)\}$  с граничными условиями Дирихле

$$\Psi(y = 0, z) = \Psi(y = \pi, z) = 0. \quad (2.23)$$

Решение ищем в виде разложения

$$\Psi(y, z) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sum_{j=1}^N \Phi_j(z) \sin(jy), \quad (2.24)$$

что приводит к системе ОДУ (2.1) с  $f_B(z) = f_A(z) = 1$ ,  $Q_{ij}(z) = 0$  и

$$V_{ij}(z) = i^2 \delta_{ij} + \left\{ 0, z < -2; -2, |z| \leq 2; 2, z > 2 \right\} U_{ij}, \quad (2.25)$$

$$U_{ij} = \frac{2}{\pi} \int_0^\pi y \sin(iy) \sin(jy) dy \\ = \left\{ \frac{\pi}{2}, i = j; 0, \text{ чётное } i - j \neq 0; \frac{-8ij}{\pi(i^2 - j^2)^2}, \text{ нечётное } i - j \right\}, \quad (2.26)$$

которая следует из краевой задачи [57] и может быть решена с произвольной точностью методом сшивки фундаментальных решений (МСФР).

При  $N = 6$ , рассматриваемая система имеет пороговые значения энергий определяющие число открытых каналов, различающиеся в левой и правой асимптотических областях оси  $z$ :  $\lambda^L = \{1, 4, 9, 16, 25, 36\}$  и  $\lambda^R = \{3.742260, 7.242058, 12.216485, 19.188688, 28.173689, 39.286376\}$ . Таким образом при решении задачи рассеяния, мы имеем разное число открытых каналов в асимптотических областях, к тому же в правой из них имеем запутанные каналы.

Связанные состояния рассчитывались по сетке  $[-25.78125, -18.1875, -13.125, -9.75, -7.5, -6(1)6]$ , где в круглых скобках указан шаг конечноэлементной сетки, построенной с учётом медленного экспоненциального убывания одного из решений при  $z < -6$  и с краевыми условиями Неймана. Также связанные и метастабильные состояния были найдены методом Ньютона на сетке  $[-4(1)4]$  с краевыми условиями Робина, зависящими от собственного значения. В качестве исходных данных было взято решение, полученное на сетке  $[-2(1)2]$  с краевыми условиями Неймана. Та же сетка  $[-4(1)4]$  использовалась для решения задачи рассеяния. Во всех случаях использовались интерполяционные полиномы Эрмита шестого порядка  $p' = \sum_0^p \kappa_r^{\max} - 1 = 6$ ,

Таблица 2.1. Собственные значения  $E_i$ ,  $i = 1, 2, 3$  связанных состояний и  $E_i^M = \Re E_i^M + i\Im E_i^M$ ,  $i = 1, \dots, 4$  метастабильных состояний, полученные решением МКЭ задачи на собственные значения с краевыми условиями Неймана (Н), методом Ньютона (МН) с краевыми условиями Робина и методом сшивки фундаментальных решений (МСФР).

Н	-2.12846503065	-0.925565889437	0.835126562953
МН	-2.12846503036	-0.925565881437	0.835126980234
МСФР	-2.12846503156	-0.925565883542	0.835126979072
МН	1.35989392876- $i$ 0.00016253897	2.43040517408- $i$ 0.0789059067115	
МСФР	1.35989392695- $i$ 0.00016253895	2.43040517183- $i$ 0.0789059070893	
МН	6.32021061134- $i$ 0.00326071312	7.50608788873- $i$ 0.0194121454599	
МСФР	6.32021060910- $i$ 0.00326071319	7.50608789245- $i$ 0.0194121442796	

$p = 4$ ,  $(\kappa_0^{\max}, \dots, \kappa_4^{\max}) = (2, 1, 1, 1, 2)$ , которая обеспечивает непрерывность первой производной решения в граничных точках конечных элементов.

В таблице 2.1 представлены рассчитанные энергии связанных и метастабильных состояний. Для сравнения численных результатов, решения этой краевой задачи были вычислены с точностью  $10^{-12}$  методом сшивки фундаментальных решений (МСФР). Видно, что результаты, полученные МСФР [57] и МКЭ, совпадают с точностью  $10^{-9} \div 10^{-7}$ . Третье собственное значение, полученное при решении МКЭ с помощью краевых условий Неймана, отличается от результатов двух других методов на  $5 \cdot 10^{-7}$ , что связано с медленным убыванием решения.

Данная задача рассеяния имеет различное число открытых каналов в асимптотических областях  $|z| > 2$ , причем в асимптотической области  $z > 2$  имеет *запутанные каналы*, которые даются недиагональными матричными асимптотическими решениями (2.7), (2.9). На рис. 2.1 показаны действительные и мнимые части элементов  $(R_{\rightarrow})_{ij}$ ,  $(R_{\leftarrow})_{ij}$ ,  $(T_{\rightarrow})_{ij} = (T_{\leftarrow})_{ji}$  матриц амплитуд отражения  $\mathbf{R}_{\leftrightarrow}$ , и прохождения  $\mathbf{T}_{\leftrightarrow}$ . При  $E \leq \lambda_1^{(R)} \approx 3.7$  рассматриваемую задачу можно интерпретировать как одноканальную задачу рассеяния на

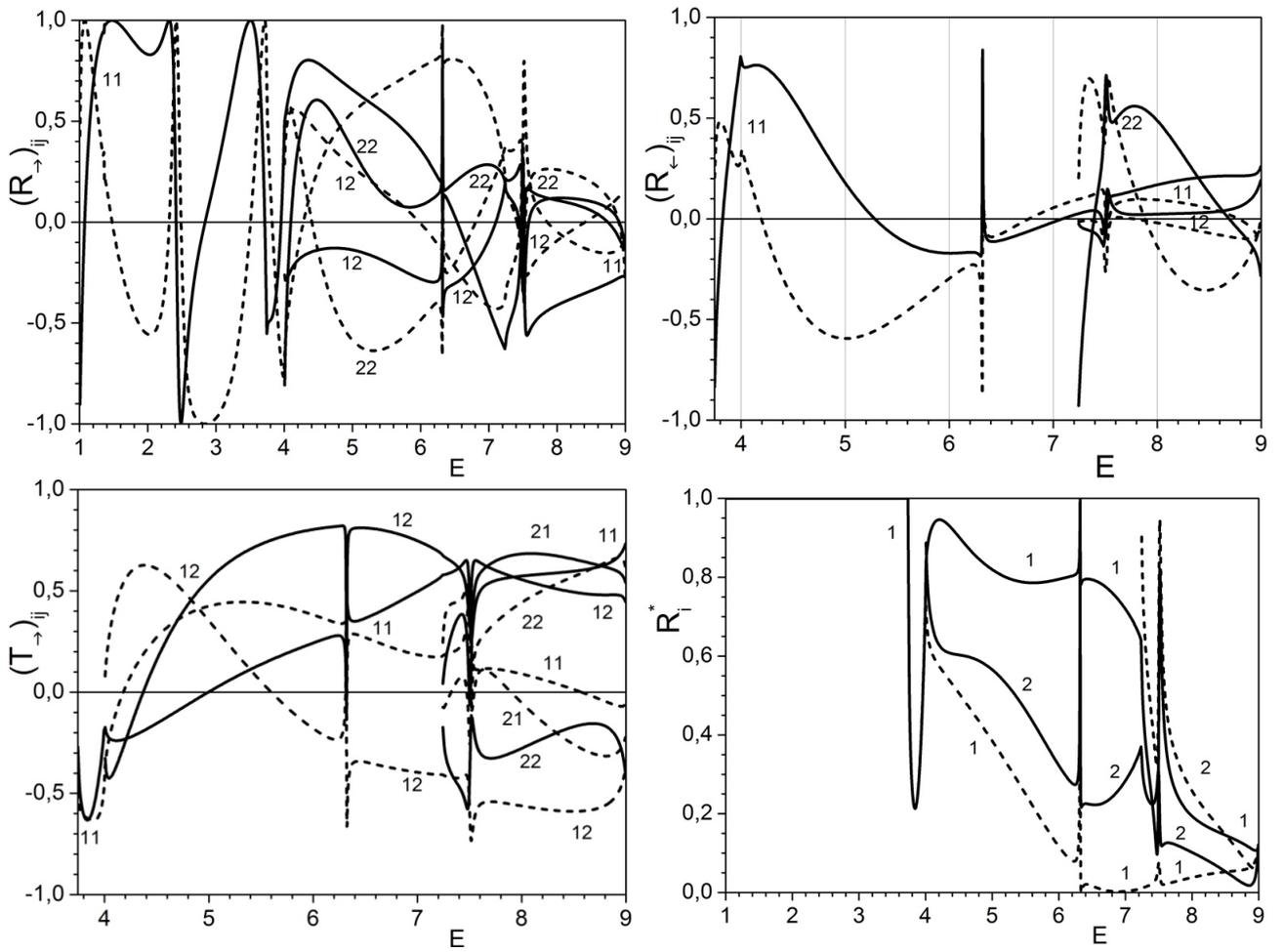


Рис. 2.1. Действительные (сплошные линии) и мнимые (штриховые линии) части элементов  $(R_{\rightarrow})_{ij}$ ,  $(R_{\leftarrow})_{ij}$ ,  $(T_{\rightarrow})_{ij} = (T_{\leftarrow})_{ji}$  матриц амплитуд отражения  $\mathbf{R}_{\zeta\rightarrow}$  и прохождения  $\mathbf{T}_{\zeta\rightarrow}$  и коэффициенты отражения  $R_i^* = (\mathbf{R}_*^\dagger \mathbf{R}_*)_{ii}$  при  $* = \rightarrow$  (сплошные кривые) и  $* = \leftarrow$  (штриховые кривые) в зависимости от энергии  $E$ .

полуоси. Как следует из теории рассеяния, в случае резонанса аргумент единственного элемента  $S_{11} = (R_{\rightarrow})_{11}$  матрицы рассеяния равен  $\pi/2$ . Эти значения действительной и мнимой частей  $(R_{\rightarrow})_{11}$  наблюдаются при  $E \approx 1.1$  и  $E \approx 2.4$ , соответствующих первым двум резонансам в таблице 2.1. Вблизи  $E \approx 6.3$  и  $E \approx 7.5$ , соответствующих двум следующим резонансам, наблюдается резкое изменение амплитуд отражения и прохождения.

### 2.3. Спектр двухатомной молекулы (димера) бериллия в основном состоянии $X^1\Sigma_g^+$ по движению электронов

В квантово-химических расчетах потенциалы межатомного взаимодействия даются в виде таблиц, рассчитанных с ограниченной точностью и заданных на неравномерной сетке узлов в конечной области изменения межатомных расстояний. Уравнение Шрёдингера для двухатомной молекулы в адиабатическом приближении (в котором не учитывается диагональная неадиабатическая поправка), обычно называемом приближением Борна–Оппенгеймера, имеет вид

$$\begin{aligned} (-s_2\Delta_{\mathbf{r}} + V(r) - E)\Psi_E(\mathbf{r}) &= 0, \\ \left(-s_2\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr} + V_L(r) - E\right)\Phi_{EL}(r) &= 0, \\ V_L(r) = V(r) + s_2\frac{L(L+1)}{r^2}, \quad s_2 &= \frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\text{Å}^2}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Здесь  $\Psi_E(\mathbf{r}) = \Phi_{EL}(r)Y_{LM}(\theta, \varphi)$ ,  $Y_{LM}(\theta, \varphi)$  – сферическая гармоника [32],  $L$  и  $M$  – квантовые числа полного углового момента и его проекции,  $m = M_{\text{Be}}/2 = 4.506 \text{ Da}$  – приведенная масса димера бериллия,  $1 \text{ Da} = 931.49410242 \text{ МэВ}/c^2$  – атомная единица массы (дальтон),  $c$  – скорость света,  $1 \text{ эВ} = 8065.54445 \text{ см}^{-1}$ ,  $\hbar c = 1973.269804 \text{ эВ} \cdot \text{Å}$  [58],  $\hbar^2/(2m) = 3.741151852 \cdot 10^{-8} \text{ Å}$ . Множитель  $1/\text{Å}^2$  в  $s_2$  обозначает, что расстояние  $r$  между атомами выражается в  $\text{Å}$  и  $s_2 = 3.741151852 \text{ см}^{-1}$ .  $E$  и  $V(r)$  – энергия и потенциал (т.е. потенциальная энергия взаимодействия атомов димера в зависимости от расстояния  $r$ ) выраженные в единице  $\text{см}^{-1}$ ,  $E = E_{vL}$  для связанных и  $E = E_{Lv}^M = \Re E_{Lv}^M + i\Im E_{Lv}^M$  метастабильных состояний, где  $v = 0, 1, 2, \dots$  – число узлов (нулей) собственной функции  $\Phi_{EL}(r) = \Phi_{vL}(r)$  или  $\Phi_{EL}(r) = \Phi_{Lv}^M(r)$  в области действия потенциала  $V_L(r)$ . Также использовали обозначения  $\mathcal{E}$  и  $U(r)$  для безразмерных энергии и потенциала и  $k = \sqrt{\mathcal{E}}$  для волнового числа,  $\Phi_{\mathcal{E}L}(r) = \Phi_L(kr)$  для состояний задачи рассеяния, т.е.  $E = s_2\mathcal{E}$  и  $V(r) = s_2U(r)$ .

В работе [6] потенциал  $V(r)$  получен в модели модифицированного расширенного осциллятора Морзе (modified expanded Morse oscillator, MEMO) дан в

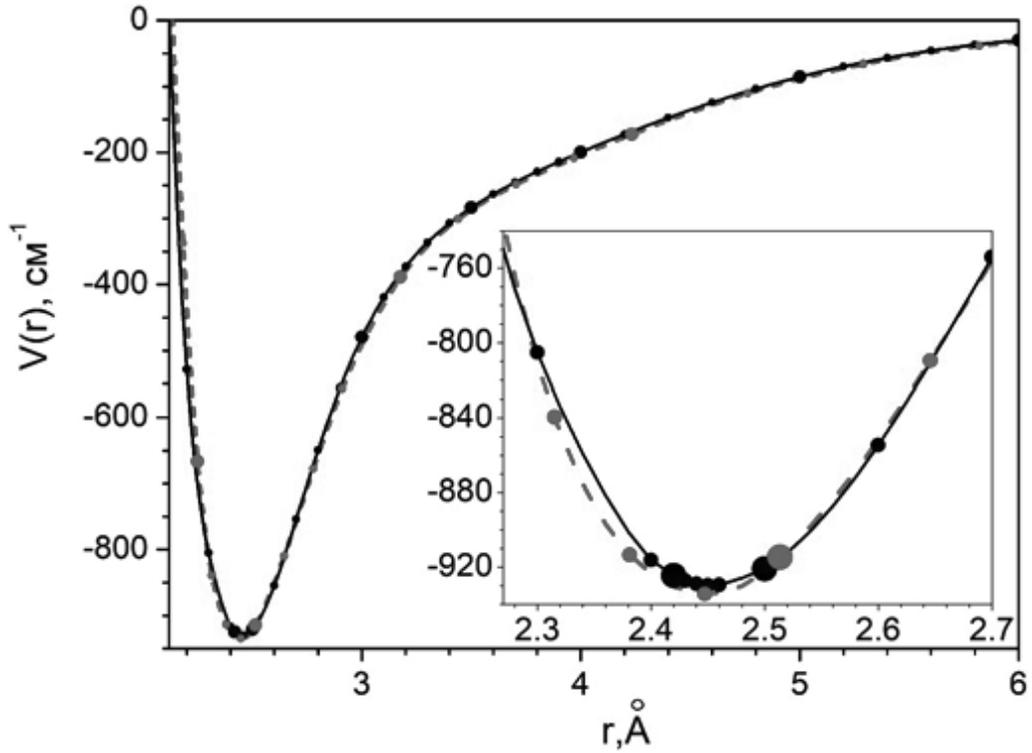


Рис. 2.2. Потенциалы МЕМО (сплошная линия) и СТО (пунктирная линия) димера бериллия как функции  $r$ , полученные интерполяцией табличных значений [6, 7] интерполяционными полиномами Лагранжа. Выделены точки на границах подынтервалов.

виде таблицы значений  $\{V(r_i)\}_{i=1}^{76}$  в интервале  $r \in [r_1, r_{76}] = [1.5, 48]$ . Здесь и далее в данном разделе значение  $r$  задается в Å. Эти табличные значения были выбраны, чтобы обеспечить лучшую аппроксимацию потенциала  $V(r)$  интерполяционными полиномами Лагранжа пятого порядка переменной  $r$  на подынтервалах  $r \in [r_{5k-4}, r_{5k+1}]$ ,  $k = 1, \dots, 15$ . В работе [48] было найдено следующее асимптотическое разложение потенциала  $V_{\text{as}}^{\text{BO}}(r) = s_2 U_{\text{as}}^{\text{BO}}(r)$ :

$$U_{\text{as}}^{\text{BO}}(r) = s_1 \tilde{V}_{\text{as}}^{\text{BO}}(r), \quad \tilde{V}_{\text{as}}^{\text{BO}}(r) = - \left( \frac{214}{Z^6} + \frac{10230}{Z^8} + \frac{504300}{Z^{10}} \right), \quad (2.28)$$

где  $s_1 = 58664.98877$ ,  $1 \text{ Ha} = s_1 s_2 = 219474.631363 \text{ cm}^{-1}$ ,  $Z = r/s_3$  и  $s_3 = 0.52917$  – боровский радиус в Å.

Отметим, что табличные значения МЕМО при  $r \in \{r_{41}, \dots, r_{48}\} = \{6.5, \dots, 11\}$  меньше асимптотических на  $5.5 \div 6\%$ , при  $r_{51} = 14$  значение превышает асимптотическое на  $8\%$ , а вне интервала  $r \in [r_{40}, \dots, r_{52}] = [6.0, \dots, 15]$  разница более чем  $10\%$ . Исходя из этого, в работе [59] были рассмотрены три способа

аппроксимации этой потенциальной функции.

В данной главе используется следующий способ аппроксимации потенциала МЕМО  $V(r)$  (см. рис. 2.2): на подынтервалах  $r \in [r_{5k-4}, r_{5k+1}]$ ,  $k = 1, \dots, 9$  аппроксимировался интерполяционными полиномами Лагранжа пятого порядка, на подынтервале  $r \in [r_e, r_{\text{match}}] = [r_{46}, r_{\text{match}}] = [9, 14]$  потенциал  $V(r)$  аппроксимировался интерполяционными полиномом Эрмита четвертого порядка, используя его значения в точках  $r = r_e = r_{46} = 9$ ,  $r = r_{47} = 10$ ,  $r = r_{48} = 11$  и значения асимптотического потенциала  $V_{\text{as}}^{\text{BO}}(r)$  и его производной  $dV_{\text{as}}^{\text{BO}}(r)/dr$  в точке  $r = r_{\text{match}} = 14$ , а при  $r \in [r_{\text{match}}, \infty) = [14, \infty)$  потенциал  $V(r)$  аппроксимируется асимптотическим разложением (2.28).

В статье [7] потенциал  $V(r)$  получен разложением по орбиталям слейтеровского типа (Slater-type orbitals, STO) и дан в виде таблицы значений  $\{V(Z_i)\}_{i=1}^{28}$  в интервале  $Z \in [Z_1, Z_{28}] = [3.75, 25]$  а.е., что соответствует  $r \in [r_1, r_{28}] = [1.9843, 13.229]$ , который аппроксимировался интерполяционными полиномами Лагранжа четвертого порядка на подынтервалах  $r \in [r_{4k-3}, r_{4k+1}]$ ,  $k = 1, \dots, 6$ . При  $Z \in [Z_{\text{match}}, \infty) = [27.5, \infty)$  а.е., т.е.  $r \in [r_{\text{match}}, \infty) = [14.552, \infty)$  потенциал  $V(r)$  аппроксимируется асимптотическим разложением  $V_{\text{as}}(r) = s_2 U_{\text{as}}(r)$ :

$$U_{\text{as}}(r) = s_1 (\tilde{V}_{\text{as}}^{\text{BO}}(r) + \tilde{V}_{\text{as}}^{\text{rel}}(r)),$$

$$\tilde{V}_{\text{as}}^{\text{rel}}(r) = - \left( \frac{1.839 \cdot 10^{-4}}{Z^4} + \frac{0.11944}{Z^6} + \frac{19.582}{Z^8} + \frac{1323.5}{Z^{10}} \right).$$

На интервале  $r \in [Z_{25}, Z_{\text{match}}] = [17.5, 27.5]$  а.е., потенциал  $V(r)$  аппроксимировался интерполяционными полиномом Эрмита пятого порядка, используя его значения в точках  $Z = Z_{25} = 17.5$ ,  $Z = r_{26} = 20$ ,  $Z = Z_{27} = 22.5$ ,  $Z_{r_{28}} = 25$  а.е. и значения асимптотического потенциала  $V_{\text{as}}(r)$  и его производной  $dV_{\text{as}}(r)/dr$  в точке  $Z_{\text{match}} = 27.5$  а.е..

### 2.3.1. Связанные состояния димера бериллия

Для расчета колебательно-вращательного спектра вещественных собственных энергий  $E_{vL}$  и соответствующих им собственных функций  $\Phi_{vL}(r)$  связан-

Таблица 2.2. Колебательный спектр отсчитанный от основного состояния  $E_{v,L=0} - E_{v=0,L=0}$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) для  $X^1\Sigma_g^+$  связанных состояний димера бериллия, рассчитанный как в нашей работе [ГЧ2] (отмечены 5М), так и другими авторами (см. текст). Здесь  $D_e$  – глубина ямы,  $D_0 = -E_{v=0,L=0}$  – энергия диссоциации в  $\text{см}^{-1}$ ,  $r_e$  – равновесное межъядерное расстояние в  $\text{Å}$ , rms – среднеквадратичное отклонение между расчётными и экспериментальными данными.

$v$	STO [7]	STO 5М	МЕМО 5М	МЕМО [6]	ЕМО [44]	эксп. [44]	SAPT [5]	MLR [47]	CV+F+R [46]
$r_e$	2.4344	2.447	2.4534	2.4534	2.4535	2.4536	2.443	2.445	2.4436
$D_e$	934.6	934.4	929.804	929.74	929.74	929.7±2	938.7	934.8	935±10
$D_0$	807.7	807.7	806.07	806.48	806.5	807.4	812.4	808.15	808.3
1	223.4	223.5	222.50	222.16	222.7	222.6	222.3	222.91	222.7
2	400.1	398.2	397.34	397.6	397.8	397.1	397.6	397.41	396.8
3	517.3	519.3	517.71	517.87	518.2	518.1	520.3	518.41	517.8
4	595.1	595.7	594.89	595.06	595.4	594.8	597.9	595.08	594.7
5	651.7	652.2	651.91	652.10	652.4	651.5	655.1	651.79	651.6
6	698.7	699.3	698.92	699.14	699.4	698.8	702.6	699.03	698.9
7	738.0	738.1	737.72	737.97	738.2	737.7	741.7	737.97	738.0
8	769.3	768.6	768.27	768.56	768.8	768.2	772.4	768.50	768.6
9	790.1	790.1	789.74	790.05	790.7	789.9	794.3	790.17	790.4
10	802.6	802.6	801.66	802.08	803.4	802.6	807.1	802.83	803.1
11	807.5	807.2	805.74	806.21			811.9	807.53	807.9
rms	1.0	0.7	0.4	0.4	0.6		3.4	0.3	0.3

ных состояний димера бериллия была решена краевая задача для уравнения (2.27) с использованием программы KANTBP 5М [ГЧ3] методом конечных элементов с интерполяционными полиномами Эрмита пятого порядка на сетке  $\Omega_1 = \{1.90, 1.95, 2.00, 2.07, 2.15, 2.22, 2.30, 2.36, 2.42, 2.50 (0.1) 4 (0.2) 6 (0.5) 14 (2) 44\}$  с граничными условиями Неймана в граничных точках сетки.

Отметим, что из экспериментальных данных методом лазерной накачки-зондовой спектроскопии [44] были извлечены 11 уровней при  $L = 0$ , однако в ряде теоретических работ например, [5–7, 46, 47], было показано, что существует 12-й уровень с энергией, близкой к пороговой.

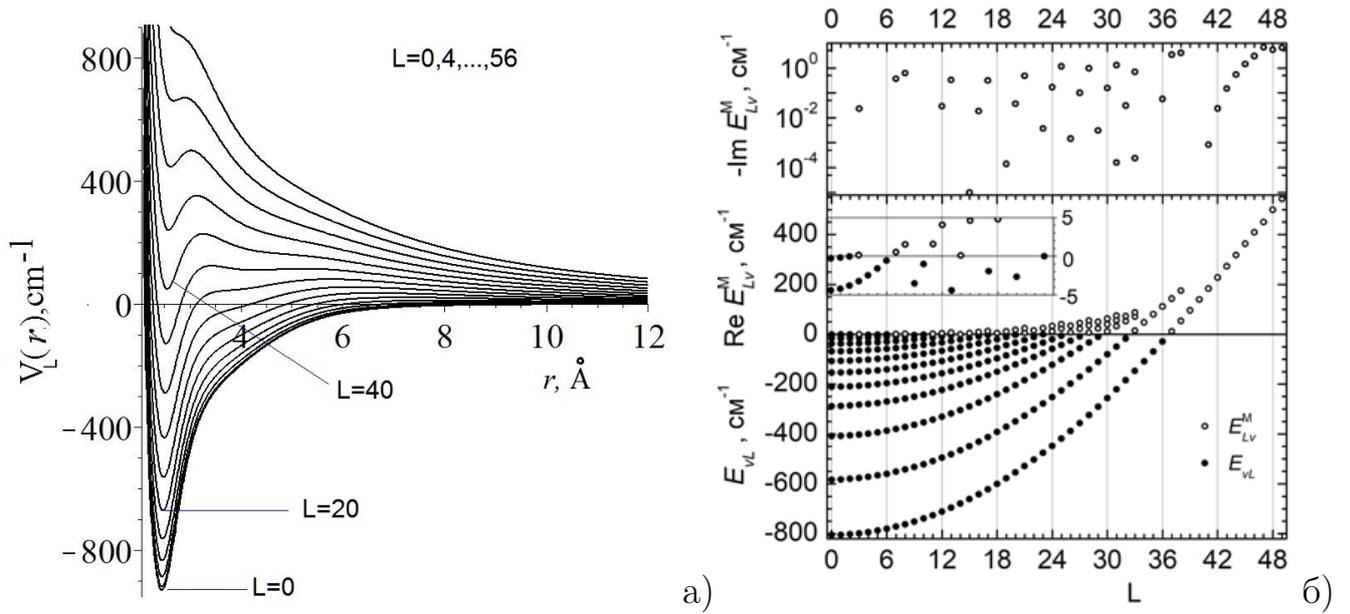


Рис. 2.3. а) Потенциальные функции  $V_L(r)$  при  $L = 0, 4, 8, \dots, 56$ . б) Вещественные собственные значения энергии  $E_{vL} < 0$  связанных состояний (нижняя панель); вещественные части  $\Re E_{Lv}^M > 0$  (средняя панель) и мнимые части с обратным знаком  $-\Im E_{Lv}^M > 0$  (верхняя панель) комплексных собственных энергий  $E_{Lv}^M$  метастабильных состояний. На эюре показаны значения энергий связанных и метастабильных состояний на интервале энергий  $-5 \leq E \leq 5$  (в  $\text{см}^{-1}$ ).

В таблице 2.2 представлены 12 собственных значений энергии димера бериллия, рассчитанные с помощью программы KANTBP 4M [56] (и её модификации KANTBP 5M [ГЧЗ]) с использованием вышеуказанных аппроксимаций потенциальных функций MEMO [6] и STO [7]. Также показаны результаты недавних теоретических расчётов других авторов: с потенциальными функциями MEMO и STO, представленные в [6] и [7]; с потенциальными функциями расширенного осциллятора Морзе (expanded Morse oscillator, EMO) [44]; с дальнедействующим потенциалом Морзе (Morse-long range, MLR) [47] и *ab initio* потенциальной функцией CV+F+R [46] и с применением теории возмущений с учётом симметрий (symmetry-adapted perturbation theory, SAPT) [5]. Из таблицы 2.2 видно, что собственные энергии STO, рассчитанные с использованием программы KANTBP 5M [ГЧЗ], дают меньшую среднеквадратичную ошибку  $0.7 \text{ см}^{-1}$  по сравнению со среднеквадратичной ошибкой  $1.0 \text{ см}^{-1}$  собственных энергий STO, рассчитанных с помощью аналитической подгонки выполненной

Таблица 2.3. Колебательно-вращательные связанные состояния  $-E_{vL}$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) димера бериллия. Для каждого  $L$  в верхней строке МЕМО и в нижней строке SТО с релятивистскими поправками.

$L$	$v = 0$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	806.0	583.5	408.7	288.3	211.1	154.1	107.1	68.3	37.8	16.3	4.4	0.3
0	807.7	584.1	409.4	288.3	211.9	155.4	108.3	69.5	39.0	17.5	5.0	0.4
1	804.8	582.4	407.7	287.5	210.4	153.5	106.6	67.8	37.4	16.0	4.2	0.2
1	806.5	583.0	408.4	287.5	211.2	154.8	107.7	69.0	38.6	17.2	4.8	0.3
2	802.4	580.1	405.7	285.8	209.0	152.3	105.5	66.9	36.6	15.4	3.8	0.1
2	804.0	580.8	406.4	285.8	209.8	153.5	106.7	68.1	37.8	16.6	4.4	0.1
3	798.7	576.7	402.6	283.2	206.9	150.4	103.8	65.5	35.4	14.5	3.2	
3	800.4	577.4	403.5	283.3	207.7	151.7	105.1	66.7	36.7	15.7	3.8	
4	793.9	572.2	398.6	279.8	204.1	148.0	101.7	63.6	33.8	13.3	2.4	
4	795.5	573.0	399.5	279.9	204.9	149.3	102.9	64.8	35.1	14.5	3.0	
5	787.8	566.5	393.6	275.6	200.5	144.9	99.0	61.2	31.8	11.8	1.5	
5	789.5	567.4	394.5	275.8	201.5	146.3	100.2	62.5	33.2	13.0	2.1	
6	780.5	559.7	387.5	270.6	196.3	141.2	95.7	58.4	29.5	10.0	0.5	
6	782.2	560.7	388.6	270.8	197.3	142.6	97.0	59.7	30.9	11.2	1.0	
7	772.1	551.8	380.5	264.7	191.4	137.0	92.0	55.2	26.8	8.1		
7	773.7	552.9	381.7	265.0	192.5	138.4	93.3	56.5	28.2	9.2		
8	762.4	542.8	372.5	258.0	185.9	132.1	87.7	51.5	23.8	5.9		
8	764.1	544.0	373.8	258.4	187.0	133.6	89.1	52.9	25.2	7.0		
9	751.5	532.7	363.5	250.5	179.7	126.7	83.0	47.4	20.5	3.5		
9	753.2	534.0	364.9	251.0	180.9	128.3	84.4	48.8	21.9	4.6		
10	739.4	521.4	353.6	242.2	172.8	120.7	77.7	42.9	16.8	1.0		
10	741.1	522.9	355.1	242.8	174.2	122.4	79.2	44.3	18.3	2.0		

в работе [7]. Также видно, что потенциальная функция МЕМО имеет не только правильную энергию диссоциации, но и описывает все двенадцать колебательных уровней энергии со среднеквадратичной ошибкой менее  $0.4 \text{ см}^{-1}$ .

Потенциальные функции МЕМО и SТО  $V_L(r)$  от  $L = 0$  до  $L = 36$  поддерживают 252 ( $-E_{v=8,L=14}$  отсутствует, отмечено в таблице 2.4 прочерком  $-$ ) и 253 ( $-E_{v=8,L=14} = 1.4$  (в  $\text{см}^{-1}$ )) колебательно-вращательных уровней энергии

Таблица 2.4. Продолжение таблицы 2.3.

$L$	$v = 0$	1	2	3	4	5	6	7	8
11	726.2	509.1	342.6	233.2	165.3	114.2	72.0	38.0	12.9
11	727.9	510.7	344.4	233.9	166.8	115.9	73.6	39.5	14.4
12	711.7	495.6	330.8	223.4	157.2	107.1	65.8	32.8	8.7
12	713.4	497.4	332.7	224.3	158.8	108.9	67.4	34.3	10.2
13	696.0	481.1	318.0	212.9	148.5	99.5	59.2	27.1	4.4
13	697.8	483.1	320.1	213.9	150.2	101.4	60.9	28.7	5.9
14	679.2	465.5	304.3	201.7	139.2	91.4	52.2	21.2	–
14	681.0	467.7	306.6	202.8	141.0	93.4	53.9	22.9	1.4
15	661.2	448.8	289.7	189.8	129.3	82.8	44.7	15.0	
15	663.0	451.2	292.2	191.1	131.3	84.8	46.5	16.7	
16	642.1	431.0	274.2	177.3	118.9	73.8	36.9	8.5	
16	643.8	433.7	276.9	178.7	121.1	75.9	38.8	10.3	
17	621.8	412.2	257.9	164.2	108.0	64.3	28.7	1.9	
17	623.5	415.1	260.8	165.8	110.3	66.5	30.7	3.7	
18	600.3	392.4	240.7	150.4	96.6	54.4	20.3		
18	602.1	395.5	243.8	152.2	99.0	56.6	22.3		
19	577.7	371.5	222.8	136.2	84.8	44.1	11.5		
19	579.4	374.9	226.0	138.2	87.3	46.4	13.6		
20	553.9	349.7	204.0	121.5	72.5	33.5	2.6		
20	555.7	353.3	207.5	123.7	75.2	35.9	4.8		

$-E_{vL}$ , соответственно, представлены в таблицах 2.3–2.5.

### 2.3.2. Метастабильные состояния димера бериллия

Краевая задача для уравнения (2.27) решалась с помощью программы МКЭ KANTBP 5M на конечно-элементной сетке  $\Omega_1 = \{1.90, 1.95, 2.00, 2.07, 2.15, 2.22, 2.30, 2.36, 2.42, 2.50 (0.1) 4 (\gamma_1) 6 (\gamma_2) 14 (\gamma_3) \gamma_4\}$ , где  $\gamma_1 = \{0.2, L < 44; 0.1, L \geq 44\}$ ,  $\gamma_2 = \{0.5, L < 25; 0.25, L < 38; 0.1(6), L < 44; 0.125, L \geq 44\}$ ,  $\gamma_3 = 3.1/\sqrt{V_{L_9}^{\max}}$ ,  $L_9 = \max(L, 9)$ ,  $\gamma_4$  – наименьшее число последовательности  $14 + n\gamma_3$ ,  $n \in \mathcal{N}$  большее 80, с краевыми условиями Неймана в граничной точ-

Таблица 2.5. Продолжение таблицы 2.3.

$L$	$v = 0$	1	2	3	4	5	$L$	$v = 0$	1	2
21	529.1	326.8	184.6	106.3	59.8	22.5	29	290.8	111.0	10.7
21	530.8	330.7	188.2	108.7	62.6	25.0	29	292.7	117.0	14.9
22	503.1	303.0	164.4	90.8	46.8	11.4	30	256.3	80.4	
22	504.9	307.2	168.2	93.4	49.7	13.9	30	258.2	86.6	
23	476.0	278.2	143.6	74.9	33.4	0.01	31	220.8	49.1	
23	477.8	282.7	147.6	77.8	36.4	2.5	31	222.7	55.6	
24	447.8	252.5	122.3	58.8	19.8		32	184.4	17.2	
24	449.6	257.2	126.4	61.9	22.9		32	186.3	23.9	
25	418.5	225.9	100.4	42.5	5.9		33	146.9		
25	420.3	230.9	104.7	45.8	9.1		33	148.9		
26	388.2	198.4	78.2	26.0			34	108.6		
26	390.0	203.7	82.5	29.6			34	110.6		
27	356.7	170.1	55.7	9.5			35	69.3		
27	358.6	175.6	60.1	13.3			35	71.4		
28	324.3	140.9	33.1				36	29.2		
28	326.1	146.7	37.5				36	31.3		

ке  $r = 1.90$  и краевым условием Робина с логарифмической производной для  $\Phi_L(kr) \equiv \Phi_{Lv}^M(kr)$

$$\frac{d\Phi_L(kr)}{dr} - R\Phi_L(kr) = 0, \quad R = \frac{1}{\Phi_{as}^+(kr)} \frac{d\Phi_{as}^+(kr)}{dr}, \quad (2.29)$$

следующее из асимптотического решения только уходящей волны  $\Phi_{as}^+(kr)$  [8]

$$\Phi_{as}^+(kr) = \sqrt{k} h_L^{(1)}(kr) = -i \frac{\exp(+i(kr - \pi L/2))}{\sqrt{kr}} + O(k^{-3/2} r^{-2}). \quad (2.30)$$

где  $k \equiv k_{Lv}^M = \sqrt{\mathcal{E}_{Lv}^M} = \sqrt{E_{Lv}^M/s_2}$ , и  $h_L^{(1)}(z)$  – сферическая функция Ганкеля первого рода.

Комплексные собственные энергии  $E_{Lv}^M = \Re E_{Lv}^M + i\Im E_{Lv}^M$ , (в  $\text{см}^{-1}$ ) вращательно-колебательных метастабильных состояний димера бериллия, где  $v$  – число состояний при фиксированном значении  $L$ , приведены на рис. 2.3б.

Таблица 2.6. Вращательно-колебательные метастабильные состояния  $E_{Lv}^M = \Re E_{Lv}^M + i\Im E_{Lv}^M$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) димера бериллия, где «eps» означает, что  $-10^{-5} < \Im E_{Lv}^M < 0$  (в  $\text{см}^{-1}$ ).  $V_L^{\min}$  и  $V_L^{\max}$  – минимальные и максимальные значения потенциалов  $V_L(r)$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) при различных значениях орбитального квантового числа  $L$ .

$L$	$v$	МЕМО		СТО		МЕМО		СТО	
		$V_L^{\min}$	$V_L^{\max}$	$V_L^{\min}$	$V_L^{\max}$	$\Re E$	$-\Im E$	$\Re E$	$-\Im E$
0		-929.74	0.00	-934.39	0.00	–	–	–	–
1		-928.49	0.01	-933.15	0.03	–	–	–	–
2		-926.00	0.04	-930.66	0.10	–	–	–	–
3	11	-922.26	0.12	-926.92	0.21	0.092	0.014	–	–
4		-917.27	0.22	-921.93	0.35	–	–	–	–
5		-911.04	0.42	-915.70	0.52	–	–	–	–
6		-903.59	0.71	-908.22	0.74	–	–	–	–
7	10	-894.94	1.11	-899.49	1.09	0.504	5.5e-4	0.972	5.6e-3
8	10	-885.05	1.62	-889.52	1.57	1.508	0.078	2.315	0.149
9	10	-873.92	2.24	-878.30	2.18	–	–	3.781	0.499
10		-861.56	3.00	-865.92	2.92	–	–	–	–
11	9	-847.96	3.92	-852.32	3.92	1.554	eps	0.783	eps
12	9	-833.12	5.02	-837.49	5.04	4.050	0.031	3.592	1.e-3
13	9	-817.04	6.27	-821.41	6.27	–	–	6.371	0.543
14	8	-799.73	7.73	-804.10	7.64	0.083	eps	–	–
14	9	-799.73	7.73	-804.10	7.64	–	–	9.121	0.295
15	8	-781.19	9.39	-785.56	9.18	4.605	1.e-5	3.141	eps
15	9	-781.19	9.39	-785.56	9.18	–	–	11.957	0.7940
16	8	-761.44	11.26	-765.77	10.94	8.992	0.018	7.705	5.0e-4
17	8	-740.59	13.34	-744.92	12.94	13.016	0.314	12.09	0.032
18	7	-718.51	15.66	-722.84	15.19	4.788	eps	2.917	eps
18	8	-718.51	15.66	-722.84	15.19	–	–	16.16	0.2586
19	7	-695.21	18.22	-699.54	17.69	11.517	1.4e-4	9.637	eps
20	6	-670.68	21.05	-675.01	20.44	17.991	0.036	16.21	2.2e-3

При  $L > 0$  потенциалы (см. рис. 2.3а) при больших  $r$  убывают пропорционально  $r^{-2}$  и при  $L \leq 38$  имеют вид потенциальной ямы с минимумом ниже порога диссоциации  $D_0$ , а при  $L > 38$  потенциальная яма имеет минимум выше

Таблица 2.7. Продолжение таблицы 2.6.

$L$	$v$	МЕМО		STO		МЕМО		STO	
		$V_L^{\min}$	$V_L^{\max}$	$V_L^{\min}$	$V_L^{\max}$	$\Re E$	$-\Im E$	$\Re E$	$-\Im E$
21	6	-644.93	24.15	-649.25	23.45	6.403	eps	4.200	eps
21	7	-644.93	24.15	-649.25	23.45	23.915	0.482	22.33	0.090
22	6	-618.07	27.51	-622.46	26.73	15.497	eps	13.26	eps
23	5	-590.08	31.24	-594.48	30.30	24.444	3.7e-3	22.220	2.5e-4
24	5	-561.68	35.18	-565.28	34.17	11.484	eps	8.853	eps
24	6	-561.68	35.18	-565.28	34.17	32.872	0.169	30.743	0.037
25	4	-531.76	39.58	-534.87	38.36	22.998	eps	20.324	eps
25	5	-531.76	39.58	-534.87	38.36	40.608	1.156	38.193	0.722
26	4	-500.63	44.18	-503.34	42.90	7.996	eps	4.773	eps
26	5	-500.63	44.18	-503.34	42.90	34.354	1.4e-3	31.670	1.3e-4
27	4	-468.31	49.30	-470.75	47.80	22.032	eps	18.779	eps
27	5	-468.31	49.30	-470.75	47.80	45.187	0.100	42.567	0.034
28	3	-434.78	54.66	-436.96	53.00	6.963	eps	3.009	eps
28	4	-434.78	54.66	-436.96	53.00	35.991	eps	32.731	eps
28	5	-434.78	54.66	-436.96	53.00	55.158	0.963	52.659	0.817
29	3	-400.25	60.57	-401.96	58.57	23.517	eps	19.452	eps
29	4	-400.25	60.57	-401.96	58.57	49.669	3.0e-4	46.445	5.2e-4
30	2	-364.62	66.91	-401.96	64.70	11.354	eps	7.180	eps
30	3	-364.62	66.91	-365.83	64.70	40.058	eps	35.968	eps
30	4	-364.62	66.91	-365.83	64.70	62.639	0.155	59.548	0.091
31	2	-327.81	73.60	-365.83	71.30	32.621	eps	28.549	eps
31	3	-327.81	73.60	-328.72	71.30	56.534	1.6e-4	52.550	1e-5
31	4	-327.81	73.60	-328.72	71.30	74.625	1.305	71.651	0.818
32	2	-290.09	80.68	-290.41	78.37	52.660	eps	48.671	eps
32	3	-290.09	80.68	-290.41	78.37	72.662	0.030	68.982	0.013
33	1	-251.21	88.21	-250.90	85.94	15.028	eps	8.238	eps
33	2	-251.21	88.21	-250.90	85.94	71.131	2.4e-4	—	—
33	3	-251.21	88.21	-250.90	85.94	87.630	0.696	—	—

порога диссоциации. Высота центробежного барьера увеличивается с ростом  $L$ , но его ширина при пороговой энергии диссоциации бесконечна. С увеличени-

Таблица 2.8. Продолжение таблицы 2.6.

$L$	$v$	МЕМО		STO		МЕМО		STO	
		$V_L^{\min}$	$V_L^{\max}$	$V_L^{\min}$	$V_L^{\max}$	$\Re E$	$-\Im E$	$\Re E$	$-\Im E$
34	1	-211.33	80.42	-210.26	94.04	47.644	eps	40.779	eps
35	1	-170.41	101.47	-168.69	102.73	80.254	eps	73.432	eps
36	1	-128.47	124.02	-126.36	120.39	111.593	0.057	105.388	7.1e-3
37	0	-85.56	147.94	-83.10	144.01	11.780	eps	9.538	eps
37	1	-85.56	147.94	-83.10	144.01	143.263	3.429	135.737	3.656
38	0	-41.66	173.18	-38.98	168.91	53.590	eps	51.2338	eps
38	1	-41.66	173.18	-38.98	168.91	174.945	4.014	167.103	3.847
39	0	3.20	199.73	6.08	195.12	96.169	eps	93.6727	eps
40	0	48.96	227.57	52.06	222.65	139.466	eps	136.795	eps
41	0	95.70	256.70	98.87	251.52	183.406	8.3e-4	180.520	1.2e-3
42	0	143.28	287.15	146.47	281.76	227.880	0.023	224.726	0.030
43	0	191.72	318.91	194.87	313.39	272.755	0.148	269.267	0.173
44	0	241.02	352.03	244.03	345.95	317.922	0.544	314.016	0.621
45	0	291.13	386.52	293.92	379.25	363.371	1.432	358.964	1.622
46	0	342.01	422.41	344.47	413.44	409.200	3.007	403.499	5.838
47	0	393.59	459.74	395.60	449.11	450.402	6.810	445.144	6.238
48	0	445.84	498.57	447.31	487.86	499.563	5.439	489.343	7.245
49	0	498.71	538.92	499.48	528.37	542.927	6.046	—	—
50		552.15	580.82	552.02	570.61	—	—	—	—
51		606.00	624.52	604.78	614.64	—	—	—	—
52		660.18	670.09	657.53	660.69	—	—	—	—
53		714.45	717.43	—	—	—	—	—	—

ем энергии эффективная ширина барьера уменьшается. Число метастабильных состояний  $\delta v$  при  $L \leq 38$  определяется числом состояний с положительной энергией в потенциальной яме с учетом барьера высотой  $V_L^{\max}$ , т.е. в яме с потенциалом  $V_L^* = \{V(r), r < r_{\max}; V_{\max}, r \geq r_{\max}\}$ . При малых  $L < 16$  высота барьера  $V_L^{\max}$ , отсчитываемая от нулевой энергии, меньше разности энергий между двумя верхними уровнями метастабильных состояний.

Это означает, что даже одно метастабильное состояние может существо-

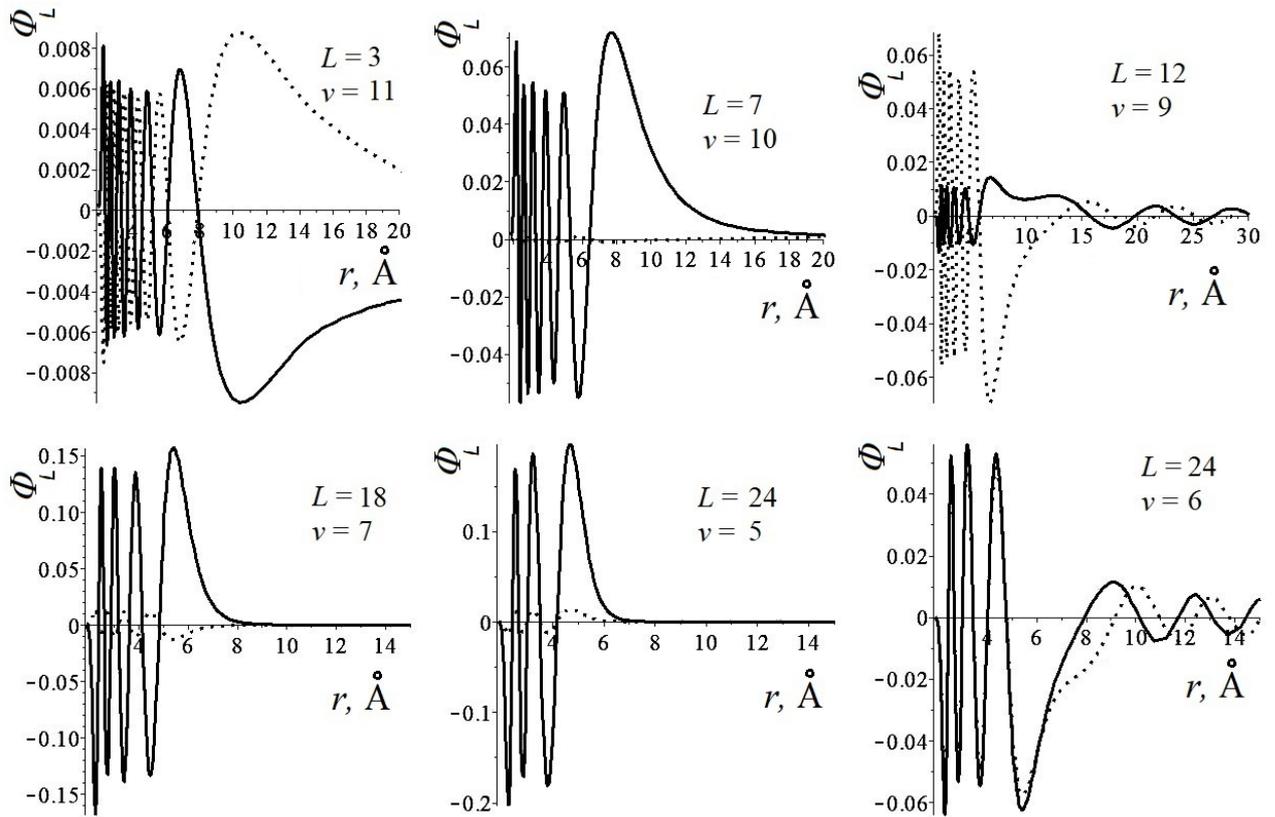


Рис. 2.4. Графики действительных (сплошная кривая) и мнимых (штриховая кривая) частей собственных функций  $\Phi_L \equiv \Phi_{L\nu}^M(r)$  метастабильных состояний димера бериллия при  $L = 3, 7, 12, 18, 24$ .

вать не при всех значениях  $L$ . С ростом  $L$  до  $L = 33$  высота барьера увеличивается, но ширина ямы изменяется незначительно. В результате число метастабильных состояний увеличивается до трех. При дальнейшем увеличении  $L$ , когда в интервале  $r \in (3.5, 6)$  наклон центробежного потенциала превышает наклон МЕМО-потенциала, ширина ямы быстро уменьшается, так что в яме могут существовать только два состояния, связанное состояние и метастабильное состояние при  $L = 34, 35, 36$  и два метастабильных состояния при  $L = 37, 38$ . При  $L \geq 39$  минимум потенциальной ямы оказывается выше порога диссоциации, а эффективная ширина барьера, ширина и глубина ямы уменьшаются. В яме существует только одно состояние, ширина которого увеличивается с ростом  $L$ . При  $L > 49$  в яме нет энергетических уровней, а при  $L > 54$  потенциальная яма исчезает.

Отметим, что 58 метастабильных состояний поддерживаются потенциа-

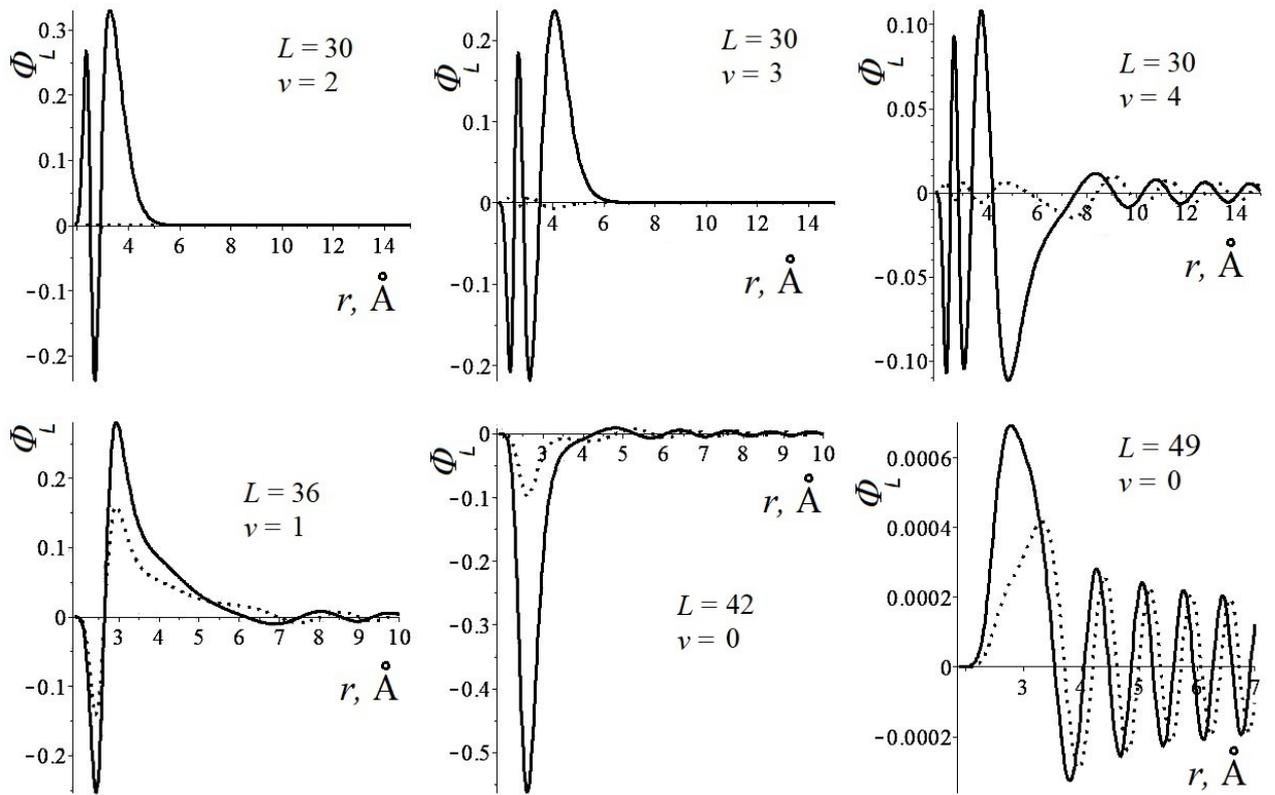


Рис. 2.5. Продолжение Рис. 2.4 при  $L = 30, 36, 42, 49$ .

ми MEMO,  $V_L(r)$  при  $L = 3, 7, 8, 11, 12, 14, 15, 16, 18, 19, \dots, 49$ , тогда как 55 метастабильных состояний поддерживаются потенциалами STO  $V_L(r)$  при  $L = 7, 8, 9, 11, 12, \dots, 48$ , (см. таблицы 2.6–2.8 и рис. 2.3б). Собственные функции метастабильных состояний в потенциале MEMO с комплексными значениями энергии при различных значениях орбитального момента  $L$  представлены на рис. 2.4, 2.5.

### 2.3.3. Состояния рассеяния димера бериллия

Задача рассеяния для уравнения (2.27) при вещественном  $E > 0$  в  $\text{см}^{-1}$  решалась с помощью программы МКЭ KANTBP 5M на сетке конечных элементов  $\Omega_1 = \{1.90, 1.95, 2.00, 2.07, 2.15, 2.22, 2.30, 2.36, 2.42, 2.50 (0.1) 4 (\gamma_1) 6(\gamma_2) 14 (\gamma_3) \gamma_4\}$ , где  $\gamma_1 = \{0.2, E < 360; 0.1\}$ ,  $\gamma_2 = \{0.5, E < 35; 0.25, E < 148; 0.1(6), E < 320; 0.125\}$ ,  $\gamma_3 = 2.9/\sqrt{E}$ ,  $\gamma_4$  – наименьшее число последовательности  $14 + n\gamma_3$ ,  $n \in \mathcal{N}$  больше 80. На собственные функции  $\Phi_L(kr)$  состояний рассеяния накла-

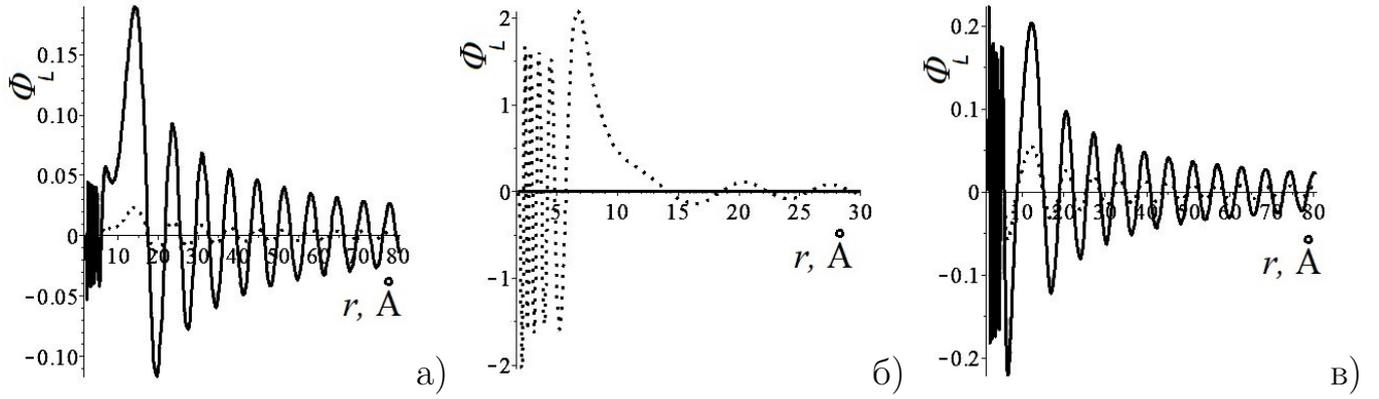


Рис. 2.6. Графики действительной (сплошная) и мнимой (пштриховая) частей функций задачи рассеяния  $\Phi_L \equiv \Phi_L(r)$  в окрестности резонансной энергии  $E_{\text{res}} \approx 4.0444958 \text{ см}^{-1}$  при  $L = 12$  б) и энергиях  $E = E_{\text{res}} - 0.5 \text{ см}^{-1}$  а) и  $E = E_{\text{res}} + 0.5 \text{ см}^{-1}$  в).

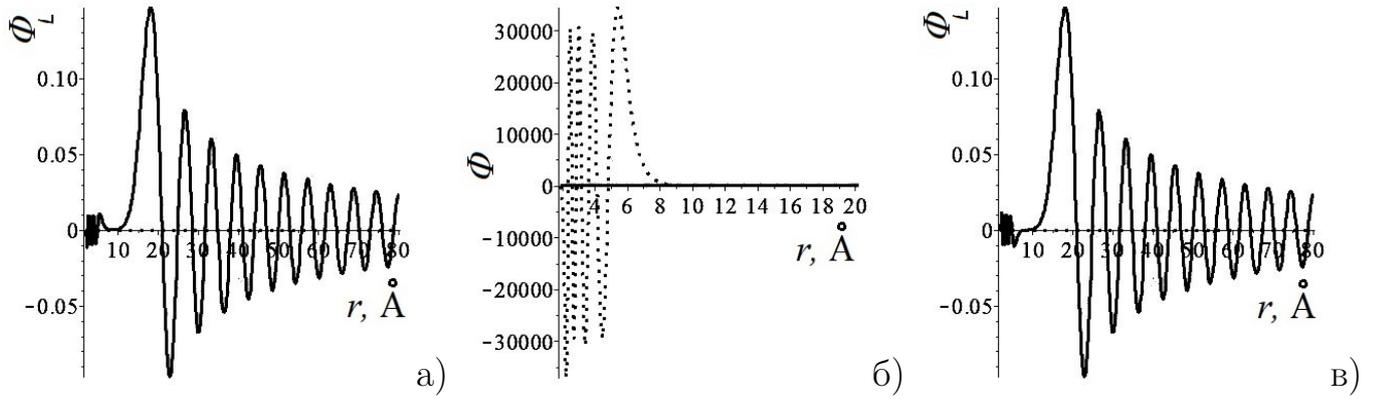


Рис. 2.7. Графики действительной (сплошная) и мнимой (пштриховая) частей функций задачи рассеяния  $\Phi_L \equiv \Phi_L(r)$  в окрестности резонансной энергии  $E_{\text{res}} \approx 4.78829358850231 \text{ см}^{-1}$  при  $L = 18$  б) и при энергиях  $E = E_{\text{res}} - 10^{-3} \text{ см}^{-1}$  а) и  $E = E_{\text{res}} + 10^{-3} \text{ см}^{-1}$  в).

дываются граничные условия Неймана в граничной точке  $r = r_{\text{min}} = 1.90$  и граничное условие Робина, формулируемое следующими соотношениями:

$$\frac{d\Phi_L(kr)}{dr} = \frac{d\Phi_{as}^L(kr)}{dr}, \quad \Phi_L(kr) = \Phi_{as}^L(kr), \quad (2.31)$$

при  $r = r_{\text{max}}$  с использованием асимптотики «падающая волна + уходящая волна» [60]:

$$\Phi_{as}^L(r) = \frac{i^L}{\sqrt{2\pi}} (\Phi_{as}^-(kr) + \Phi_{as}^+(kr) S_L(E)). \quad (2.32)$$

Здесь  $S_L(E) = \exp(2i\delta_L(E))$  – парциальная матрица рассеяния, а уходящая волна  $\Phi_{as}^+(kr)$  и падающая волна  $\Phi_{as}^-(kr) = (\Phi_{as}^+(kr))^*$  задаются формулой (2.29)

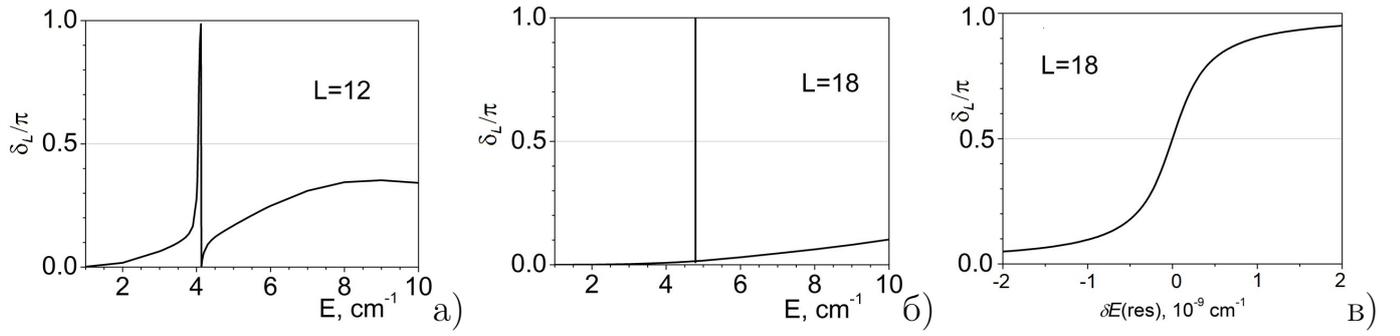


Рис. 2.8. Фазовые сдвиги  $\delta_L$  в зависимости от энергии рассеяния  $E$ , отсчитанные от  $E(0)$  при  $L = 12$  а) и  $L = 18$  б). Фазовые сдвиги  $\delta$  при  $L = 18$  в окрестности резонансной энергии  $E_{\text{res}}$  в). Здесь  $\delta E_{\text{res}} = E - E_{\text{res}}$ .

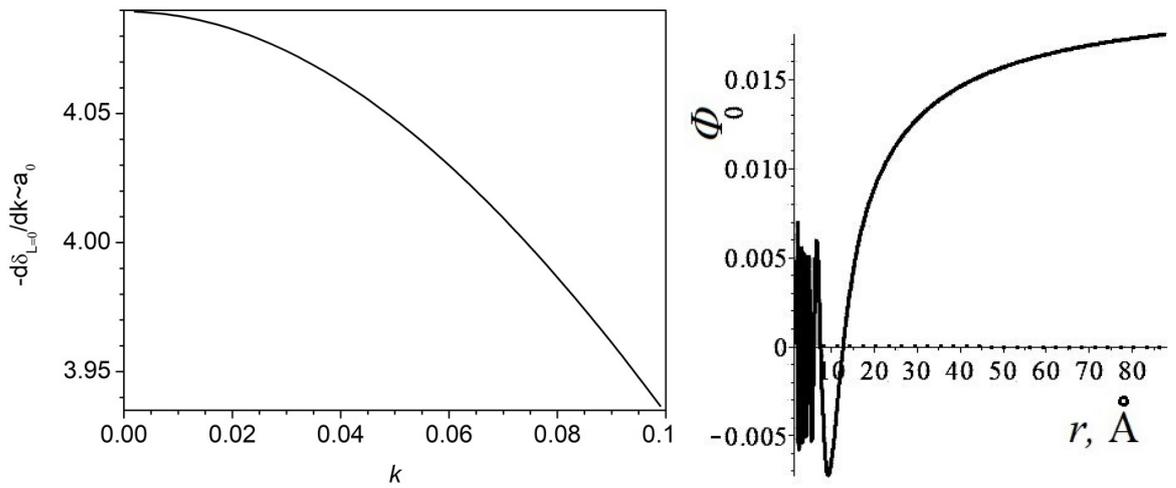


Рис. 2.9. Длина рассеяния  $a_0$  в  $\text{\AA}$  в зависимости от  $k = \sqrt{\mathcal{E}}$  в  $\text{\AA}^{-1}$  и волновая функция  $\Phi_0 \equiv \Phi_0(r)$  при  $k = 0.001$  в  $\text{\AA}^{-1}$ ,  $L = 0$ .

при  $k = \sqrt{\mathcal{E}} = \sqrt{E/s_2} > 0$  в  $\text{\AA}^{-1}$ , где \* означает комплексное сопряжение.

На рис. 2.6 и 2.7 показаны графики действительной (сплошная) и мнимой (штриховая) частей функций задачи рассеяния в окрестности энергии резонанса для узкого резонанса при  $L = 12$  и очень узкого резонанса при  $L = 18$ . В расчетах использовался потенциал МЕМО. Видно, что резонансные функции рассеяния локализованы в потенциальной яме, что уже не наблюдается при незначительном изменении энергии падающей волны. На рис. 2.8 показаны фазовые сдвиги  $\delta$  в зависимости от энергии рассеяния  $E$ , как и ожидалось, фазовые сдвиги принимают значение  $\delta = \pi/2$  для резонансных энергий и быстро меняются в их окрестности. Для грубой оценки длины рассеяния  $a_0$  при  $k \rightarrow 0$

применяется формулу

$$a_0 = - \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\tan \delta_0(k)}{k} \approx - \left. \frac{d\delta_0(k)}{dk} \right|_{k \rightarrow 0}. \quad (2.33)$$

Найденная зависимость  $-d\delta_0(k)/dk \approx a_0$  представлена на рис. 2.9 и даёт следующую оценку длины рассеяния  $a_0 \approx 4.09$  в  $\text{\AA}$ . В качестве примера на рис. 2.9 дан график волновой функции при  $k = 0.001$  в  $\text{\AA}^{-1}$ .

## 2.4. Выводы ко второй главе

1. Представлен новый алгоритм МКЭ, реализованный в виде программы KANTBP 5M в системе MAPLE для решения задачи на связанные или метастабильные состояния или задачи рассеяния для системы ОДУ второго порядка с непрерывными или кусочно-непрерывными действительными или комплексными коэффициентами с различным числом асимптотически связанных или запутанных открытых каналов в асимптотических областях.

2. Дискретизация осуществляется с помощью МКЭ с использованием интерполяционных полиномов Эрмита с произвольной кратностью узлов, что сохраняет непрерывность производных искомым решений на границах прилежащих конечных элементов. Для расчета метастабильных состояний с комплексными собственными значениями энергии или для нахождения связанных состояний с краевыми условиями, зависящими от спектрального параметра, реализована итерационная схема метода Ньютона.

3. На примере решения эталонных краевых задач для системы с кусочно-постоянными потенциалами была доказана работоспособность вычислительной схемы МКЭ для решения задачи рассеяния с различным числом *открытых запутанных каналов*, которая нашла свое применение в расчетах сечений реакций подбарьерного синтеза тяжелых ионов [9], а также задач на связанные и метастабильные состояния.

4. Эффективность применяемого подхода и программ демонстрируется

оценками двенадцати собственных энергий колебательных связанных состояний димера бериллия с требуемой точностью по сравнению с известными из литературы, а также связанных состояний колебательно-вращательного спектра и вращательно-колебательного спектра узкополосных (т.е. почти связанных, или долгоживущих состояний) метастабильных состояний с комплексными собственными энергиями, причем с малыми отрицательными мнимыми частями энергии порядка  $(10^{-20} \div 6) \text{ см}^{-1}$ , которые обратно пропорциональны времени жизни таких долгоживущих состояний.

## Глава 3

## Полностью симметричные квадратурные формулы на 2-, ..., 6- мерных симплексах

Схемы МКЭ высокого порядка дают высокоточные решения краевых задач благодаря их быстрой сходимости. Однако в настоящее время они не используются для решения многомерных задач, так как их реализация требует больших ресурсов. Это препятствие постепенно устраняется с развитием вычислительной техники. Краеугольным сдерживающим фактором при реализации схем МКЭ является вычисление интегралов. Известно [10], что в результате применения МКЭ  $p$ -го порядка к решению задачи о дискретном спектре для эллиптического уравнения (Шрёдингера) определяются собственные функции и собственные значения с точностью порядка  $p+1$  и  $2p$  соответственно при условии, что все промежуточные величины вычисляются с достаточной точностью. Отсюда следует, что для реализации схемы МКЭ порядка  $p$  соответствующие интегралы должны быть вычислены с точностью не ниже порядка  $2p$ . Наиболее экономичный способ вычисления таких интегралов основан на использовании квадратур типа Гаусса.

Целью данной главы является вывод полностью симметричных квадратурных формул с положительными весами и с узлами, лежащими внутри симплекса<sup>1</sup> (в иностранной литературе PI-type fully symmetric quadrature rules). Вывод полностью симметричных квадратурных формул (обычно в барицентрических координатах) в общем случае сводится к решению систем большого числа нелинейных алгебраических уравнений.

В случае низших порядков, выраженных через радикалы, веса и узлы квадратурных формул точны. Такие решения для квадратурных формул до пятого порядка на треугольнике и до третьего порядка на тетраэдре сообщались в

---

<sup>1</sup> В данной главе такие формулы будем называть «полностью симметричные квадратурные формулы».

[61], а квадратурные формулы второго и третьего порядков на произвольном симплексе сообщались в [62]. Использование базисов Грёбнера позволяет получать общие решения систем нелинейных алгебраических уравнений по полностью симметричным квадратурным формулам до пятого порядка на симплексе (например, с помощью программы «PolynomialSystem» встроенной в системе MAPLE). Этот подход, однако, не может дать решения выше восьмого порядка. Отметим, что для многомерных интегралов известны различные квадратурные формулы типа Грундмана-Мюллера и Ньютона-Котеса (см., например, [63, 64]).

Квадратурные формулы Гаусса на треугольнике хорошо известны в литературе (см., например, [14, 15, 65–75]). Среди них отметим полностью симметричные квадратурные формулы до 50-го порядка, описанные в работе [68], и несимметричные квадратурные формулы до 25-го порядка, описанные в работе [69]. В работе [70] сообщалось о квадратурных формулах Гаусса до 20-го порядка. Программа, представленная в работе [70], позволяет вывести квадратурные формулы высокого порядка за разумное время вычислений.

В многомерном случае возникают дополнительные трудности двоякого рода по сравнению с двумерным: быстрый рост числа независимых уравнений с ростом размерности и большое количество различных систем, что приводит к необходимости построения начальных приближений для итерационных процессов. Таким образом, в случае несимметричных квадратурных формул порядка  $p$  число независимых нелинейных уравнений равно  $C_{p+d}^d = (p+d)!/(p!d!)$ , где  $d$  – размерность симплекса. В случае полностью симметричных квадратурных формул порядка  $p$  число независимых уравнений, которые можно вычислить по рекуррентным формулам относительно  $p$  и  $d$  [11], намного меньше, чем  $C_{p+d}^d$ . При этом сам вопрос о минимальном количестве узлов для полностью симметричных квадратурных формул остается открытым. В работе [11] дана только их нижняя оценка.

В литературе известны полностью симметричные квадратурные формулы Гаусса для 3- и 4- симплексов (см., например, [12, 13, 15, 71, 73, 74, 76–80]).

Среди них отметим полностью симметричные квадратурные формулы до 20-го порядка на тетраэдре [13] и до 16-го порядка на 4-симплексе [80]. Наконец, в работе [76] представлены полностью симметричные квадратурные формулы до 8-го порядка на 5- и 6-симплексах.

В этой главе разработаны методы, алгоритмы и комплекс программ построения полностью симметричных квадратурных формул. Получены полностью симметричные квадратурные формулы до 20 порядка на треугольнике и тетраэдре, до 16 порядка на 4-симплексе и до 10 порядка на 5- и 6-симплексах. С этой целью использовались модифицированные методы Левенберга-Марквардта [81–84] для решения систем нелинейных алгебраических уравнений в выпуклых областях. Границы выпуклых областей были тщательно выбраны с помощью численных экспериментов. Количества узлов, входящих в представленные полностью симметричные квадратурные формулы высокого порядка, значительно меньше, чем соответствующие количества узлов, приведенные в недавних работах для 3- и 4-симплексов [13, 80], и для 5- и 6-симплексов [76].

Расчеты проводились на базе гетерогенной вычислительной платформы HybriLIT (ЛИТ, ОИЯИ).

Результаты третьей главы опубликованы в работах [ГЧ5, ГЧ6].

### 3.1. Полностью симметричные квадратурные формулы для $d$ -симплекса

Рассмотрим квадратурную формулу порядка  $p$

$$\int_{\Delta_d} V(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \frac{1}{d!} \sum_{j=1}^{N_{dp}} w_j V(x_{j1}, \dots, x_{jd}), \quad (3.1)$$

$$\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_d), \quad d\mathbf{x} = dx_1 \cdots dx_d,$$

для интегрирования по стандартному единичному  $d$ -симплексу  $\Delta_d$  с вершинами  $\hat{\mathbf{x}}_j = (\hat{x}_{j1}, \dots, \hat{x}_{jd})$ ,  $\hat{x}_{jk} = \delta_{jk}$ ,  $j = 0, \dots, d$ ,  $k = 1, \dots, d$ , которая точна для всех

Таблица 3.1. Возможные орбиты  $S_{[i]} \equiv S_{m_1 \dots m_{r_{di}}}$  при  $d = 2, \dots, 6$  с числом  $r_{di}$  различных барицентрических координат и числом перестановок  $P_{di}$ .

$i$	$d = 2$			$d = 3$			$d = 4$			$d = 5$			$d = 6$		
	Орб.	$r_{2i}$	$P_{2i}$	Орб.	$r_{3i}$	$P_{3i}$	Орб.	$r_{4i}$	$P_{4i}$	Орб.	$r_{5i}$	$P_{5i}$	Орб.	$r_{6i}$	$P_{6i}$
0	$S_3$	1	1	$S_4$	1	1	$S_3$	1	1	$S_6$	1	1	$S_7$	1	1
1	$S_{21}$	2	3	$S_{31}$	2	4	$S_{41}$	2	5	$S_{51}$	2	6	$S_{61}$	2	7
2	$S_{111}$	3	6	$S_{22}$	2	6	$S_{32}$	2	10	$S_{42}$	2	15	$S_{52}$	2	21
3				$S_{211}$	3	12	$S_{311}$	3	20	$S_{33}$	2	20	$S_{43}$	2	35
4				$S_{1111}$	4	24	$S_{221}$	3	30	$S_{411}$	3	30	$S_{511}$	3	42
5							$S_{2111}$	4	60	$S_{321}$	3	60	$S_{421}$	3	105
6							$S_{11111}$	5	120	$S_{222}$	3	90	$S_{331}$	3	140
7										$S_{3111}$	4	120	$S_{322}$	3	210
8										$S_{2211}$	4	180	$S_{4111}$	4	210
9										$S_{21111}$	5	360	$S_{3211}$	4	420
10										$S_{111111}$	6	720	$S_{2221}$	4	630
11													$S_{31111}$	5	840
12													$S_{22111}$	5	1260
13													$S_{211111}$	6	2520
14													$S_{1111111}$	7	5040

полиномов  $d$  переменных  $x_1, \dots, x_d$  степени не выше  $p$ . В уравнении (3.1)  $N_{dp}$  – количество узлов,  $w_j$  – веса, а  $(x_{j1}, \dots, x_{jd})$  – узлы.

Для построения полностью симметричных квадратурных формул используются барицентрические координаты  $(y_1, \dots, y_{d+1})$  узлов:

$$\sum_{k=1}^{d+1} y_k = 1. \quad (3.2)$$

Используя инвариантность полностью симметричных квадратурных формул относительно перестановок барицентрических координат  $(y_1, \dots, y_{d+1})$ , формулу (3.1) можно представить в симметричном виде

$$\int_{\Delta_d} V(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \frac{1}{d!} \sum_{j=1}^d w_j \sum_{k_1, \dots, k_{d+1}} V(y_{jk_1}, \dots, y_{jk_d} | y_{jk_{d+1}}), \quad (3.3)$$

где внутреннее суммирование по  $k_1, \dots, k_{d+1}$  ведется по различным перестановкам барицентрических координат  $(y_{j1}, \dots, y_{jd+1})$ , а  $V(y_{jk_1}, \dots, y_{jk_d} | y_{jk_{d+1}})$  озна-

чает, что  $d$ -мерная подынтегральная функция  $V(x)$  вычисляется для множества  $y_{jk_1}, \dots, y_{jk_d}$ .

Следуя [11], под орбитой  $S_{[i]} \equiv S_{m_1 \dots m_{r_{di}}}$  понимается набор узлов барицентрические координаты которых, составляют все различные перестановки барицентрических координат

$$(y_1, \dots, y_{d+1}) = (\overbrace{\lambda_1, \dots, \lambda_1}^{m_1 \text{ раз}}, \dots, \overbrace{\lambda_{m_{r_{di}}}, \dots, \lambda_{m_{r_{di}}}}^{m_{r_{di}} \text{ раз}}), \quad (3.4)$$

$$\sum_{j=1}^{r_{di}} m_j = d + 1, \quad \sum_{j=1}^{r_{di}} m_j \lambda_j = 1, \quad m_1 \geq \dots \geq m_{r_{di}}. \quad (3.5)$$

Количества узлов орбит даны мультиномиальными коэффициентами

$$P_{di} = \frac{(d+1)!}{m_1! \dots m_{r_{di}}!}. \quad (3.6)$$

Различные орбиты  $S_{[i]}$ ,  $i = 0, \dots, M_d$ , для  $d = 2, \dots, 6$  представлены в таблице 3.1.

Для любых перестановок  $(l_1, \dots, l_{d+1})$  из  $(k_1, \dots, k_{d+1})$  верна следующая формула [76]:

$$\int_{\Delta_d} x_1^{l_1} \dots x_{d+1}^{l_{d+1}} d\mathbf{x} = \frac{\prod_{i=1}^{d+1} k_i!}{\left(d + \sum_{i=1}^{d+1} k_i\right)!}, \quad (3.7)$$

где

$$x_{d+1} = 1 - \sum_{i=1}^d x_i. \quad (3.8)$$

Подставляя в (3.3) вместо  $V(x)$  симметричные полиномы относительно переменных  $x_1, \dots, x_{d+1}$  степени не выше  $p$  и учитывая (3.7), получаем систему нелинейных алгебраических уравнений:

$$\int_{\Delta_d} s_2^{l_2} \times \dots \times s_{d+1}^{l_{d+1}} d\mathbf{x} = \frac{1}{d!} \sum_{i=0}^{M_d} P_{di} \sum_{j=1}^{K_{di}} W_{i,j} s_{i,j}^{l_2} \times \dots \times s_{i,j}^{l_{d+1}}, \quad (3.9)$$

$$2l_2 + \dots + (d+1)l_{d+1} \leq p, \quad (3.10)$$

где для каждой орбиты  $S_{[i]}$  используется множество  $K_{di}$  различных барицентрических координат. В (3.9)  $K_{d0} = 0$  или 1 и  $K_{di} \geq 0$ ,  $i \neq 0$ ;  $W_{i,j}$  соответствующие веса;

$$s_k = \sum_{l=1}^{d+1} x_l^k, \quad k = 2, \dots, d+1, \quad (3.11)$$

– симметричный многочлен степени  $k$ , и

$$s_{i,jk} = \sum_{l=1}^{r_{di}} m_l \lambda_{i,jl}^k. \quad (3.12)$$

В формулы (3.9)–(3.12) введён индекс  $j$ , который нумерует набор барицентрических координат из орбит одного типа  $S_{[i]}$ .

Количество  $E_{dp}$  нелинейных уравнений (3.9) для  $l_k \geq 0$  удовлетворяющих (3.10) можно вычислить для произвольных  $d$  и  $p$  по рекуррентной формуле [11]:

$$E_{dp} = \begin{cases} 1 + \lfloor \frac{p}{2} \rfloor, & d = 1, \quad p \geq 0 \\ E_{d-1p}, & d \geq 2, \quad 0 \leq p \leq d, \\ E_{d-1p} + E_{dp-d-1}, & d \geq 2, \quad p \geq d+1. \end{cases} \quad (3.13)$$

В таблице 3.2 представлены значения  $E_{dp}$  для  $d = 2, \dots, 6$  и  $p = 4, \dots, 20$ .

Количество неизвестных  $U_{dp}$  в уравнении (3.9) и количество узлов  $N_{dp}$  выражается по формулам

$$U_{dp} = \sum_{i=0}^{M_d} r_{di} K_{di}, \quad N_{dp} = \sum_{i=0}^{M_d} P_{di} K_{di}. \quad (3.14)$$

Необходимым условием существования решения нелинейной системы (3.9) является

$$E_{dp} \leq U_{dp}. \quad (3.15)$$

Из уравнения (3.14) следует, что число  $K_{di}$  ограничено сверху:

$$K_{di} \leq \min \left( \left\lfloor \frac{U_{dp}}{r_{di}} \right\rfloor, \left\lfloor \frac{N_{dp}}{P_{di}} \right\rfloor \right). \quad (3.16)$$

Таблица 3.2. Числа  $E_{dp}$  независимых уравнений для полностью симметричных квадратурных формул порядка  $p$ .

$p$	$E_{dp}$				
	$d = 2$	$d = 3$	$d = 4$	$d = 5$	$d = 6$
4	4	5	5	5	5
5	5	6	7	7	7
6	7	9	10	11	11
7	8	11	13	14	15
8	10	15	18	20	21
9	12	18	23	26	28
10	14	23	30	35	38
11	16	27	37	44	49
12	19	34	47	58	65
13	21	39	57	71	82
14	24	47	70	90	105
15	27	54	84	110	131
16	30	64	101	136	164
17	33	72	119	163	201
18	37	84	141	199	248
19	40	94	164	235	300
20	44	108	192	282	364

Также использовались дополнительные условия согласованности, описанные в [11, 78]. Эти условия согласованности помогают найти комбинации орбит, для которых нелинейная система (3.9) может иметь решения, тем самым значительно сокращая общее время вычислений. В частности, для орбит с  $r_{dj} = 1, 2$  и  $d = 3, \dots, 6$  из [11, 78] следуют шесть наборов простых условий:

$$K_{d0} + 2K_{dj} \leq U_{dp} - E_{dp} + p, \quad (3.17)$$

где  $j = 1$  при  $d = 2, 3$ ,  $j = 1, 2$  при  $d = 4, 5$  и  $j = 1, 2, 3$  при  $d = 6$ ;

$$K_{d0} + 2K_{dj} \leq U_{dp} - E_{dp} + \left\lfloor \frac{p}{2} \right\rfloor + 1, \quad (3.18)$$

где  $j = 2$  при  $d = 3$  и  $j = 3$  при  $d = 5$ ;

$$K_{d0} + 2K_{di} + 2K_{dj} \leq U_{dp} - E_{dp} + \max(p, 2p - 3), \quad (3.19)$$

где  $i = 1, j = 2$  при  $d = 5$  и  $(i, j) \in (1, 2, 3), i < j$  при  $d = 6$ ;

$$K_{d0} + 2K_{di} + 2K_{dj} \leq U_{dp} - E_{dp} + p + \left\lfloor \frac{p}{2} \right\rfloor - 1, \quad (3.20)$$

где  $i = 1, j = 2$  при  $d = 3$  и  $i = 1, 2, j = 3$  при  $d = 5$ ;

$$K_{d0} + 2K_{d1} + 2K_{d2} + 2K_{d3} \leq U_{dp} - E_{dp} + \max(E_{dp}, 3p - 8), \quad (3.21)$$

где  $d = 6$ ;

$$K_{d0} + 2K_{d1} + 2K_{d2} + 2K_{d3} \leq U_{dp} - E_{dp} + \max\left(E_{dp}, 2p + \left\lfloor \frac{p}{2} \right\rfloor - 5\right), \quad (3.22)$$

где  $d = 5$ .

В общем случае условия согласованности можно записать в виде

$$\sum_{i=0}^{M_{di}} r_{di} \hat{K}_{di} \leq U_{dp} - E_{dp} + \text{rank}_{dp}^{(j_0, \dots, j_{M_{di}})}, \quad (3.23)$$

где  $\hat{K}_{di} = K_{di}$ ,  $j_i = 1$  или  $\hat{K}_{di} = 0$ ,  $j_i = 0$ . Для всех таких наборов соответствующие значения  $\text{rank}_{dp}^{(j_0, \dots, j_{M_{di}})} \leq E_{dp}$  вычисляются используя алгоритм, представленный в работе [11]. Этот алгоритм реализован в системе MAPLE.

В таблице 3.3 указано минимальное число  $\hat{N}_{dp}$  узлов, в которых может существовать множество орбит для построения полностью симметричных квадратурных формул порядка  $p$ . Полученные нами минимальные числа  $\hat{N}_{dp}$  узлов совпадают с результатами [11] при  $d = 2, 3, 4$ , а при  $d = 5, 6$  в большинстве случаев мы получили меньшие значения.

Отметим, что при  $d = 2$  условие (3.17) эквивалентно

$$3K_{22} \geq E_{2p} - p, \quad (3.24)$$

и оно совпадает с условием, полученным в [66]. Наши расчеты, полученные с помощью вычисленных значений  $\text{rank}_{dp}^{(j_0, \dots, j_{M_{di}})}$ , показывают, что при  $d = 2$  полностью симметричные квадратурные формулы должны включать последнюю

Таблица 3.3. Минимальные числа  $\hat{N}_{dp}$  узлов для полностью симметричных квадратурных формул порядка  $p$ . Цифры во втором, третьем, четвертом, пятом и седьмом столбцах взяты из [11]. Числа в шестом и восьмом столбцах (для  $d = 5$  и  $d = 6$ ) – это новые пересчитанные результаты.

$p$	$\hat{N}_{dp}$						
	$d = 2$	$d = 3$	$d = 4$	$d = 5$		$d = 6$	
4	6	11	16	22	22	29	29
5	7	14	21	28	28	36	36
6	12	24	41	68	63	98	84
7	13	30	55	84	79	140	127
8	16	43	90	164	164	267	259
9	19	52	120	210	210	351	344
10	24	68	171	325	325	644	623
11	27	81	206	470	466	848	827
12	33	117	306	736	706	1456	1330
13	36	133	381	917	882	1911	1772
14	42	163	485	1272	1267	2870	2786
15	46	190	616	1662	1623	3816	3613
16	52	233	766	2218	2188		5019
17	58	266	931	2734	2734		
18	66	318	1161	3649	3609		
19	70	355	1396				
20	78	415	1750				

орбиту  $S_{111}$  если их порядок  $p \geq 6$ , что согласуется с [11, 66]; при  $d = 3$  и  $d = 4$  последняя орбита  $S_{1111}$  и  $S_{11111}$  входит в полностью симметричные квадратурные формулы при  $p \geq 12$  и  $p \geq 20$ , соответственно, что согласуется с [11]. В случае  $p \geq 30$  полностью симметричные квадратурные формулы должны включать последнюю орбиту  $S_{111111}$  при  $d = 5$  и хотя бы одну из двух последних орбит  $S_{211111}$ ,  $S_{1111111}$  при  $d = 6$ .

С другой стороны, минимальные числа  $\bar{E}_{dp}$  независимых нелинейных уравнений для несимметричных квадратурных формул порядка  $p$  находятся по фор-

Таблица 3.4. Приближённые минимальные числа узлов  $\bar{N}_{dp}$  для несимметричных и приближённые максимальные числа узлов  $\check{N}_{dp}$  для полностью симметричных квадратурных формул порядка  $p$ .

	$d = 2$		$d = 3$	$d = 4$		$d = 5$	$d = 6$	
$p$	$\bar{N}_{dp}$	$\check{N}_{dp}$	$\bar{N}_{dp} = \check{N}_{dp}$	$\bar{N}_{dp}$	$\check{N}_{dp}$	$\bar{N}_{dp} = \check{N}_{dp}$	$\bar{N}_{dp}$	$\check{N}_{dp}$
4	5	6	9	14	15	21	30	35
5	7	7	14	26	26	42	66	70
6	10	12	21	42	45	77	132	133
7	12	12	30	66	66	132	246	246
8	15	15	42	99	100	215	429	434
9	19	19	55	143	145	334	715	715
10	22	22	72	201	201	501	1144	1148
11	26	27	91	273	275	728	1768	1771
12	31	31	114	364	365	1032	2652	2653
13	35	36	140	476	476	1428	3876	3878
14	40	40	170	612	615	1938	5538	5538
15	46	48	204	776	776	2584	7752	7756
16	51	51	243	969	970	3392	10659	10661
17	57	57	285	1197	1200	4389	14421	14421
18	64	64	333	1463	1465	5609	19228	19229
19	70	70	385	1771	1771	7084	25300	25305
20	77	78	443	2126	2126	8855	32890	32893

муле

$$\bar{E}_{dp} = C_{p+d}^d \equiv \frac{(p+d)!}{p!d!}, \quad (3.25)$$

и соответствующие минимальные числа  $\bar{N}_{dp}$  узлов (см. таблицу 3.4) находятся из

$$\bar{N}_{dp} = \left\lceil \frac{\bar{E}_{dp}}{d+1} \right\rceil, \quad (3.26)$$

где  $\lceil x \rceil$  обозначает наименьшее целое число, большее или равное  $x$ . Отсюда определяются приближенные максимальные числа  $\check{N}_{dp}$  узлов для полностью

симметричных квадратурных формул порядка  $p$  (см. таблицу 3.4),

$$\check{N}_{dp} = \begin{cases} \bar{N}_{dp}, & \text{для } d = 3, 5 \text{ или } d = 2, 4, 6 \text{ и } \text{mod}(\bar{N}_{dp}, d + 1) = 0, 1, \\ \bar{N}_{dp} + d + 1 - \text{mod}(\bar{N}_{dp}, d + 1), & \\ \bar{N}_{dp}, & \text{для } d = 2, 4, 6 \text{ и } \text{mod}(\bar{N}_{dp}, d + 1) \neq 0, 1. \end{cases} \quad (3.27)$$

Кроме того, с учетом условий (3.9) при  $l_2 = \dots = l_{d+1} = 0$  и (3.5)  $j$ -й вес  $W_{i,j}$  и компоненты  $\lambda_{i,jl}$  барицентрических координат орбиты  $S_{[i]}$ , должны подчиняться простым линейным ограничениям соответственно:

$$0 \leq W_{i,j} \leq \frac{1}{P_{di}}, \quad 0 \leq \lambda_{i,jl} \leq \frac{1}{m_l}, \quad 0 \leq \sum_{l=1}^{r_{di}-1} m_l \lambda_{i,jl} \leq 1. \quad (3.28)$$

Используя преобразование координат в интеграле (3.1), можно получить следующую полностью симметричную квадратурную формулу для произвольного симплекса  $\Delta_q$ :

$$\int_{\Delta_q} V(x) dx = |\Delta_q| \sum_{j=1}^{N_{dp}} w_j V(x_{j1}(y_{j1}, \dots, y_{jd+1}), \dots, x_{jd}(y_{j1}, \dots, y_{jd+1})), \quad (3.29)$$

где  $|\Delta_q|$  обозначает объем симплекса  $\Delta_q$ . Он равен  $1/d!$  для стандартного единичного  $d$ -симплекса.

## 3.2. Решение системы нелинейных уравнений с выпуклыми ограничениями

Полученная система нелинейных уравнений содержит большое число уравнений высокого порядка и классические численные методы, такие как метод градиентный спуск и метод Ньютон, практически не сходятся к точному решению в заданной выпуклой области (симплекс). Нам удалось получить полностью симметричные квадратурные формулы используя метод Левенберга-Марквардта [81–84], в котором мы сделали ряд модификаций, рассмотренных ниже.

Перепишем систему нелинейных уравнений (3.9) с выпуклыми ограничениями (3.28) в виде

$$f_i(\mathbf{x}) = 0, \quad i = 1, \dots, m, \quad \mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n) \in \mathcal{X}. \quad (3.30)$$

Система (3.30) эквивалентна следующей задаче минимизации

$$\min_{\mathbf{x} \in \mathcal{X}} \|\mathbf{F}(\mathbf{x})\|^2, \quad \mathbf{F}(\mathbf{x}) = (f_1(\mathbf{x}), \dots, f_m(\mathbf{x}))^T, \quad (3.31)$$

где  $\mathcal{X} \subseteq R^n$  – непустое, замкнутое и выпуклое множество.

Алгоритмы типа Левенберга-Марквардта представляют собой итерационные процессы, на каждой итерации которых решаются задачи линейаризации вида

$$\min_{\mathbf{x}^k + \mathbf{h} \in \mathcal{X}} G_k(\mathbf{h}), \quad (3.32)$$

с целевыми функциями

$$G_k(\mathbf{h}) = \frac{1}{2} \|\mathbf{F}(\mathbf{x}^k) + \mathbf{J}_k \mathbf{h}\|^2 + \frac{1}{2} \mu_k(\mathbf{h}, \mathbf{D}_k \mathbf{h}), \quad (3.33)$$

где  $\mathbf{x}^k$  – точка текущей итерации,  $\mathbf{J}_k \in R^{m \times n}$  – якобиан  $\mathbf{F}(\mathbf{x})$  при  $\mathbf{x} = \mathbf{x}^k$ ,  $\mathbf{D}_k \in R^{n \times n}$  является диагональной матрицей с положительными элементами, и  $\mu_k$  – положительный параметр. Авторы некоторых известных работ, например [85], использовали  $\mathbf{D}_k = \text{diag}(\mathbf{J}_k^T \mathbf{J}_k)$ , а в стандартном алгоритме Левенберга-Марквардта  $\mathbf{D}_k$  – единичная матрица. Поскольку  $G_k(\mathbf{h})$  – строго выпуклая квадратичная функция, решение подзадачи (3.32) всегда существует и единственно, в частности, для случая без ограничений имеем

$$\mathbf{h}^k = -(\mathbf{J}_k^T \mathbf{J}_k + \mu_k \mathbf{D}_k)^{-1} \mathbf{J}_k^T \mathbf{F}(\mathbf{x}^k). \quad (3.34)$$

В [83] были предложены следующие два алгоритма (с единичной матрицей  $\mathbf{D}_k$ ) и доказана их локальных сходимость:

#### Алгоритм 1 (локальная версия)

1. Выбираются  $\mathbf{x}^0 \in \mathcal{X}$ ,  $\nu > 0$ ,  $\epsilon > 0$ , и  $k = 0$ .

2. Если  $\|\mathbf{F}(\mathbf{x}^k)\| \leq \epsilon$ , то алгоритм останавливается.
3. Вычисляем  $\mathbf{J}_k$ ,  $\mu_k = \nu\|\mathbf{F}(\mathbf{x}^k)\|^2$  и  $\mathbf{h}^k$  – решение задачи (3.32).
4. Вычисляем  $\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k + \mathbf{h}^k$ ,  $k = k + 1$  и переходим на шаг 2.

**Алгоритм 2** (глобальная версия)

1. Выбираются  $\mathbf{x}^0 \in \mathcal{X}$ ,  $\nu > 0$ ,  $\beta, \sigma, \gamma \in (0, 1)$ ,  $\epsilon > 0$  и  $k = 0$ .
2. Если  $\|\mathbf{F}(\mathbf{x}^k)\| \leq \epsilon$ , то алгоритм останавливается.
3. Вычисляем  $\mathbf{J}_k$ ,  $\mu_k = \nu\|\mathbf{F}(\mathbf{x}^k)\|^2$  и  $\mathbf{h}^k$  – решение задачи (3.32).
4. Если

$$\|\mathbf{F}(\mathbf{x}^k + \mathbf{h}^k)\| \leq \gamma\|\mathbf{F}(\mathbf{x}^k)\|,$$

то  $\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k + \mathbf{h}^k$ ,  $k = k + 1$ , и переходим на шаг 1; иначе переходим на шаг 5.

5. Вычисляем шаг  $t = \max(\beta^l | l = 0, 1, 2, \dots)$ , такой, что

$$\|\mathbf{F}(\mathbf{x}^k(t))\|^2 \leq \|\mathbf{F}(\mathbf{x}^k)\|^2 + 2\sigma\mathbf{F}^T(\mathbf{x}^k)\mathbf{J}_k(\mathbf{x}^k(t) - \mathbf{x}^k),$$

где  $\mathbf{x}^k(t) = P_{\mathcal{X}}(\mathbf{x}^k - 2t\mathbf{J}_k^T\mathbf{F}(\mathbf{x}^k))$ . Вычисляем  $\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k(t)$ ,  $k = k + 1$  и переходим на шаг 2.

Здесь  $P_{\mathcal{X}}(\mathbf{x})$  обозначает проекцию  $\mathbf{x}$  на допустимое множество  $\mathcal{X}$ .

Наша модификация состояла в замене параметра  $\nu$  на выражение  $\nu \equiv \nu_k = \|\text{diag}(\mathbf{J}_k^T\mathbf{J}_k)\|^{-1}$ .

Существование решения системы нелинейных уравнений (3.9), (3.28) с выпуклыми ограничениями сильно зависит от числа  $U_{dp}$  неизвестных и от набора орбит  $S_{[i]}$ , которые определяют число узлов  $N_{dp}$  и заранее неизвестны. Количество итераций при поиске решений зависит от начального приближения весов

$W_{i,j}$  и компонент  $\lambda_{i,jl}$  барицентрических координат. Для начального приближения весов  $W_{i,j}$  для всех узлов использовалось выражение

$$W_{i,j} = \frac{1}{N_{dp}}. \quad (3.35)$$

Начальные приближения для компонент  $\lambda_{i,jl}$  барицентрических координат для каждой орбиты  $S_{[i]}$  выбирались случайным образом разными алгоритмами. Наиболее эффективным оказался алгоритм многомерного распределения экстремальных значений [86]:

$$\lambda_{i,jl} = \frac{z_{i,jl}}{m_l}, \quad z_{i,jl} = \frac{\log(q_{i,jl})}{\sum_{n=1}^{r_{di}} \log(q_{i,jn})}, \quad (3.36)$$

где  $q_{i,jn} \in (0, 1)$  – последовательности стандартных квазислучайных чисел. Отметим, что этот алгоритм используется для генерации квадратурных формул Грундмана-Мюллера для симплексов [63, 87]. В работах [13, 80] для вычисления полностью симметричных квадратурных формул более высокого порядка ( $p > 10$ ), в качестве начальных приближений использовались веса и узлы рассчитанные для низших порядков.

С увеличением порядка  $p$  число узлов  $N_{dp}$  также увеличивается, а минимальное и максимальное значения весов уменьшаются. Поэтому для уменьшения области поиска весов  $W_{i,j}$  и компонент  $\lambda_{i,jl}$  барицентрических координат орбиты  $S_{[i]}$ , вместо (3.28) использовались следующие линейные ограничения

$$\begin{aligned} \frac{W^{\min}}{10} &\leq W_{i,j} \leq W^{\max}, \quad \lambda^{\min} \leq \lambda_{i,jl} \leq \lambda_l^{\max}, \\ \sum_{l=1}^{r_{di}-1} m_l \lambda_{i,jl} &\leq 1 - m_{r_{di}} \lambda^{\min}. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Здесь  $W^{\min}$  и  $W^{\max}$  – минимальное и максимальное значения весов полностью симметричных квадратурных формул порядков  $p - 2$  и  $p - 1$ ,

$$\lambda_l^{\max} = \frac{1 - (d + 1 - m_l) \lambda^{\min}}{m_l}. \quad (3.38)$$

В расчетах использовались  $\lambda^{\min} = 10^{-t}$ ,  $t = 4, \dots, 8$ , что позволяет находить узлы, расположенные не очень близко к граням  $d$ -симплекса.

Таблица 3.5. Минимальные числа  $N_{dp}$  узлов для полностью симметричных квадратурных формул порядка  $p$  и сравнение с известными числами  $N_{dp}$ .

$p$	$N_{dp}$													
	$d = 2$		$d = 3$					$d = 4$			$d = 5$		$d = 6$	
	тек., [68, 74]	[71]	тек.	[76]	[74]	[71]	[13]	тек.	[76]	[80]	тек.	[76]	тек.	[76]
4	6	6	14	14	14	14	14	20	20	20	27	27	43	43
5	7	7	14	14	14	14	14	30	30	30	37	37	64	64
6	12	12	24	24	24	24	24	56	56	56	102	102	175	175
7	15	15	35	35	35	36	35	70	76	70	137	137	252	266
8	16	16	46	46	46	46	46	105	110	105	228	257	448	553
9	19	19	59		59	61	59	151		151	338		700	
10	25	25	79		81	81	81	210		210	479		1078	
11	28	28	98			109	110	275		281				
12	33	33	123			140	168	370		445				
13	37	37	145			171	172	470		555				
14	42	46	175			236	204	601		725				
15	49	52	209				264	781		905				
16	55	55	248				304	956		1055				
17	60	61	284				364							
18	67	72	343				436							
19	73	73	383				487							
20	79	88	441				552							

Минимальное число узлов, с которого начинается поиск полностью симметричных квадратурных формул порядка  $p$  определяется через минимальное число узлов  $N_{dp-1}$  для полностью симметричных квадратурных формул порядка  $p - 1$  по формуле:

$$\max \left( \hat{N}_{dp}, \left\lfloor \frac{N_{dp-1}}{E_{dp-1}} \right\rfloor E_{dp} \right). \quad (3.39)$$

Необходимое условие (3.15) решения нелинейной системы (3.9) дает ограничение на минимальное число неизвестных  $U_{dp}$ , их максимальное число, в принципе, неизвестное. Чем больше число неизвестных, тем выше вероятность того, что будет найдено решение системы нелинейных уравнений (3.9) за малое время. Это приводит как к увеличению общего числа орбит, так и числа орбит с большим числом перестановок. Однако количество узлов  $N_{dp}$  (см. уравнение

Таблица 3.6. Список полностью симметричных квадратурных формул на треугольнике с соответствующей комбинацией орбит и их оценки погрешностей.

$p$	$N_{dp}$	$S_3$	$S_{21}$	$S_{111}$	$\max \varepsilon_{i_1, i_2}$	$\sum \varepsilon_{i_1, i_2}$	$\sqrt{\sum \varepsilon_{i_1, i_2}^2}$
4	6		2		$2.62 \cdot 10^{-6}$	$4.71 \cdot 10^{-6}$	$3.00 \cdot 10^{-6}$
5	7	1	2		$1.27 \cdot 10^{-6}$	$2.64 \cdot 10^{-6}$	$1.61 \cdot 10^{-6}$
6	12		2	1	$2.46 \cdot 10^{-9}$	$6.28 \cdot 10^{-9}$	$3.44 \cdot 10^{-9}$
7	15		1	2	$3.82 \cdot 10^{-9}$	$8.96 \cdot 10^{-9}$	$5.15 \cdot 10^{-9}$
8	16	1	3	1	$3.89 \cdot 10^{-11}$	$9.01 \cdot 10^{-11}$	$5.00 \cdot 10^{-11}$
9	19	1	4	1	$6.30 \cdot 10^{-12}$	$2.10 \cdot 10^{-11}$	$1.16 \cdot 10^{-11}$
10	25	1	2	3	$9.39 \cdot 10^{-15}$	$3.00 \cdot 10^{-14}$	$1.48 \cdot 10^{-14}$
11	28	1	5	2	$3.08 \cdot 10^{-15}$	$6.69 \cdot 10^{-15}$	$3.99 \cdot 10^{-15}$
12	33		5	3	$1.02 \cdot 10^{-17}$	$3.57 \cdot 10^{-17}$	$1.66 \cdot 10^{-17}$
13	37	1	4	4	$1.28 \cdot 10^{-17}$	$3.56 \cdot 10^{-17}$	$1.87 \cdot 10^{-17}$
14	42		6	4	$7.09 \cdot 10^{-20}$	$2.29 \cdot 10^{-19}$	$1.12 \cdot 10^{-19}$
15	49	1	4	6	$2.95 \cdot 10^{-21}$	$7.51 \cdot 10^{-21}$	$4.11 \cdot 10^{-21}$
16	55	1	4	7	$5.31 \cdot 10^{-23}$	$1.92 \cdot 10^{-22}$	$8.71 \cdot 10^{-23}$
17	60		6	7	$8.27 \cdot 10^{-24}$	$2.66 \cdot 10^{-23}$	$1.29 \cdot 10^{-23}$
18	67	1	6	8	$1.24 \cdot 10^{-26}$	$3.92 \cdot 10^{-26}$	$1.94 \cdot 10^{-26}$
19	73	1	6	9	$3.73 \cdot 10^{-28}$	$1.13 \cdot 10^{-27}$	$5.14 \cdot 10^{-28}$
20	79	1	8	9	$5.92 \cdot 10^{-30}$	$2.09 \cdot 10^{-29}$	$9.65 \cdot 10^{-30}$

(3.14)) становится слишком большим. Чтобы избежать этого, полностью симметричные квадратурные формулы рассчитываются с дополнительным ограничением

$$U_{dp} \leq E_{dp} + d - 1. \quad (3.40)$$

Весы и узлы сначала рассчитываются с помощью программы на языке FORTRAN с точностью  $\epsilon_f = 10^{-25}$ . Матрица Якоби вычисляется аналитически. Для решения подзадачи (3.32), (3.33) с линейными ограничениями (3.28) мы использовали модификацию подпрограммы VE17AD [88] с четверной точностью. Результаты расчетов уточняются в системе MAPLE методом типа Ньютона для безусловной минимизации с аналитическими якобианом и гессианом функции

Таблица 3.7. То же, что и в таблице 3.6, но на тетраэдре.

$p$	$N_{dp}$	$S_4$	$S_{31}$	$S_{22}$	$S_{211}$	$S_{1111}$	$\max \varepsilon_{i_1, i_2, i_3}$	$\sum \varepsilon_{i_1, i_2, i_3}$	$\sqrt{\sum \varepsilon_{i_1, i_2, i_3}^2}$
4	14	2	1				$4.73 \cdot 10^{-8}$	$1.42 \cdot 10^{-7}$	$6.95 \cdot 10^{-8}$
5	14	2	1				$1.43 \cdot 10^{-7}$	$3.98 \cdot 10^{-7}$	$1.96 \cdot 10^{-7}$
6	24	3			1		$4.82 \cdot 10^{-9}$	$1.60 \cdot 10^{-8}$	$6.92 \cdot 10^{-9}$
7	35	1	1	1	2		$1.86 \cdot 10^{-10}$	$9.95 \cdot 10^{-10}$	$3.71 \cdot 10^{-10}$
8	46		4	1	2		$2.80 \cdot 10^{-11}$	$6.09 \cdot 10^{-11}$	$3.24 \cdot 10^{-11}$
9	59	1	4	1	3		$6.19 \cdot 10^{-13}$	$2.03 \cdot 10^{-12}$	$8.83 \cdot 10^{-13}$
10	79	1	3	1	5		$1.47 \cdot 10^{-14}$	$8.40 \cdot 10^{-14}$	$2.68 \cdot 10^{-14}$
11	98		5	1	4	1	$8.59 \cdot 10^{-16}$	$3.39 \cdot 10^{-15}$	$1.21 \cdot 10^{-15}$
12	123	1	5	1	6	1	$8.73 \cdot 10^{-18}$	$6.79 \cdot 10^{-17}$	$2.00 \cdot 10^{-17}$
13	145	1	3	2	8	1	$8.01 \cdot 10^{-19}$	$3.27 \cdot 10^{-18}$	$1.21 \cdot 10^{-18}$
14	175	1	6	1	10	1	$2.23 \cdot 10^{-20}$	$1.11 \cdot 10^{-19}$	$3.49 \cdot 10^{-20}$
15	209	1	4	2	11	2	$5.92 \cdot 10^{-22}$	$4.32 \cdot 10^{-21}$	$1.14 \cdot 10^{-21}$
16	248		8	2	11	3	$1.04 \cdot 10^{-23}$	$9.06 \cdot 10^{-23}$	$2.25 \cdot 10^{-23}$
17	284		8	2	14	3	$5.29 \cdot 10^{-25}$	$3.30 \cdot 10^{-24}$	$8.96 \cdot 10^{-25}$
18	343	1	6	1	18	4	$2.02 \cdot 10^{-27}$	$1.93 \cdot 10^{-26}$	$4.58 \cdot 10^{-27}$
19	383	1	7	3	18	5	$1.37 \cdot 10^{-28}$	$1.50 \cdot 10^{-27}$	$3.39 \cdot 10^{-28}$
20	441	1	8	4	20	6	$8.94 \cdot 10^{-30}$	$4.32 \cdot 10^{-29}$	$1.32 \cdot 10^{-29}$

$\|\mathbf{F}(\mathbf{x})\|^2$  (см. уравнение, (3.31)) с точностью до  $\epsilon_m = 10^{-50}$ .

Отметим, что **алгоритм 1** более эффективен, чем **алгоритм 2**, и быстрее решает систему нелинейных уравнений с ограничениями (3.9), (3.37), (3.38). Для большинства случаев число сгенерированных начальных приближений  $\lambda_{i,jl}$  барицентрических координат было меньше  $5 \times U_{dp}$ . Это может быть связано с тем, что при использовании **алгоритма 2**,  $\|\mathbf{F}(\mathbf{x}^k)\|$  уменьшается на каждой итерации, что приводит к поиску решений в более узкой области, чем при использовании **алгоритма 1**. Как следствие, в большинстве случаев итерационный процесс в **алгоритме 2** сходится к локальному минимуму  $\|\mathbf{F}(\mathbf{x}^k)\| \gg \epsilon_f$ ,  $\|\mathbf{J}_k^T \mathbf{F}(\mathbf{x}^k)\| \leq \epsilon_f$  вместо глобального минимума  $\|\mathbf{F}(\mathbf{x}^k)\| \leq \epsilon_f$ .

В результате получен ряд полностью симметричных квадратурных фор-

Таблица 3.8. То же, что и в таблице 3.6, но на 4-симплексе.

$p$	$N_{dp}$	$S_3$	$S_{41}$	$S_{32}$	$S_{311}$	$S_{221}$	$S_{2111}$	$\max \varepsilon_{i_1, \dots, i_4}$	$\sum \varepsilon_{i_1, \dots, i_4}$	$\sqrt{\sum \varepsilon_{i_1, \dots, i_4}^2}$
4	20	2	1					$6.23 \cdot 10^{-8}$	$2.88 \cdot 10^{-7}$	$1.20 \cdot 10^{-7}$
5	30	2	2					$1.97 \cdot 10^{-8}$	$6.70 \cdot 10^{-8}$	$2.76 \cdot 10^{-8}$
6	56	1	1	1	2			$2.63 \cdot 10^{-10}$	$1.23 \cdot 10^{-9}$	$4.28 \cdot 10^{-10}$
7	70	2	2	2				$1.03 \cdot 10^{-10}$	$1.95 \cdot 10^{-10}$	$1.08 \cdot 10^{-10}$
8	105	3	2	2	1			$2.15 \cdot 10^{-12}$	$5.70 \cdot 10^{-12}$	$2.49 \cdot 10^{-12}$
9	151	1	2	2	3	2		$4.03 \cdot 10^{-14}$	$2.26 \cdot 10^{-13}$	$6.73 \cdot 10^{-14}$
10	210	4	2	4	3			$1.59 \cdot 10^{-15}$	$9.73 \cdot 10^{-15}$	$2.79 \cdot 10^{-15}$
11	275	3	3	4	3	1		$4.12 \cdot 10^{-17}$	$3.61 \cdot 10^{-16}$	$8.71 \cdot 10^{-17}$
12	370	4	4	5	3	2		$1.06 \cdot 10^{-18}$	$9.59 \cdot 10^{-18}$	$1.97 \cdot 10^{-18}$
13	470	4	5	5	4	3		$4.66 \cdot 10^{-20}$	$3.91 \cdot 10^{-19}$	$9.38 \cdot 10^{-20}$
14	601	1	4	2	10	6	3	$1.42 \cdot 10^{-21}$	$1.36 \cdot 10^{-20}$	$2.89 \cdot 10^{-21}$
15	781	1	4	2	10	8	5	$7.88 \cdot 10^{-23}$	$3.35 \cdot 10^{-22}$	$9.21 \cdot 10^{-23}$
16	956	1	5	4	10	9	7	$2.79 \cdot 10^{-25}$	$4.29 \cdot 10^{-24}$	$7.67 \cdot 10^{-25}$

мул типа PI до 20-го порядка на треугольнике и тетраэдре, 16-го порядка на 4-симплексе, 10-го порядка на 5- и 6-симплексах с почти минимальным числом узлов. В таблице 3.5 даны наименьшие числа  $N_{dp}$  узлов для вычисленных полностью симметричных квадратурных формул порядка  $p$  и дано сравнение с наименьшими числами квадратурных формул других авторов. Как видно из таблицы 3.5 для треугольника числа узлов совпадают с числами узлов известных квадратурных формул [68, 74] при этом был получен ряд новых квадратурных формул, тогда как для 3-, ..., 6-симплексов найдены квадратурные формулы высокого порядка  $p$  с меньшим числом узлов. Узлы и веса полностью симметричных квадратурных формул даны в компактном виде (т.е. содержит только веса и соответствующие  $r_{di} - 1$  барицентрические координаты для орбиты  $S_{[i]}$ ) в качестве входных данных программы INQSIM [ГЧ6], которую можно использовать как подпрограмму для расчётов, требующих вычисления многомерных интегралов. В таблицах 3.6–3.10 приведены наборы орбит для полностью симметричных квадратурных формул  $p$ -го порядка с наименьшим числом узлов,

Таблица 3.9. То же, что и в таблице 3.6, но на 5-симплексе.

$p$	$N_{dp}$	$S_6$	$S_{51}$	$S_{42}$	$S_{33}$	$S_{411}$	$S_{321}$	$S_{222}$	$\max \varepsilon_{i_1, \dots, i_5}$	$\sum \varepsilon_{i_1, \dots, i_5}$	$\sqrt{\sum \varepsilon_{i_1, \dots, i_5}^2}$
4	27	1	1		1				$6.89 \cdot 10^{-8}$	$1.11 \cdot 10^{-7}$	$7.24 \cdot 10^{-8}$
5	37	1	1	2					$1.39 \cdot 10^{-9}$	$4.79 \cdot 10^{-9}$	$2.10 \cdot 10^{-9}$
6	102		2	2			1		$6.31 \cdot 10^{-11}$	$2.22 \cdot 10^{-10}$	$8.12 \cdot 10^{-11}$
7	137		2	1	1	1	1		$1.23 \cdot 10^{-12}$	$9.20 \cdot 10^{-12}$	$2.76 \cdot 10^{-12}$
8	228	1	2	1	1	2	2		$1.34 \cdot 10^{-13}$	$4.92 \cdot 10^{-13}$	$1.68 \cdot 10^{-13}$
9	338		3	2	1	1	4		$1.42 \cdot 10^{-14}$	$2.72 \cdot 10^{-14}$	$1.50 \cdot 10^{-14}$
10	479		4	1	1	3	4	1	$8.36 \cdot 10^{-17}$	$6.05 \cdot 10^{-16}$	$1.51 \cdot 10^{-16}$

Таблица 3.10. То же, что и в таблице 3.6, но на 6-симплексе.

$p$	$N_{dp}$	$S_7$	$S_{61}$	$S_{52}$	$S_{43}$	$S_{511}$	$S_{421}$	$S_{331}$	$S_{322}$	$\max \varepsilon_{i_1, \dots, i_6}$	$\sum \varepsilon_{i_1, \dots, i_6}$	$\sqrt{\sum \varepsilon_{i_1, \dots, i_6}^2}$
4	43	1	1		1					$2.23 \cdot 10^{-9}$	$4.88 \cdot 10^{-9}$	$-4.03 \cdot 10^{-10}$
5	64	1	1	1	1					$2.45 \cdot 10^{-10}$	$5.89 \cdot 10^{-10}$	$+5.58 \cdot 10^{-11}$
6	175		2	1	1		1			$2.41 \cdot 10^{-12}$	$1.43 \cdot 10^{-11}$	$-2.65 \cdot 10^{-12}$
7	252		2	1	2	1	1			$3.01 \cdot 10^{-13}$	$8.26 \cdot 10^{-13}$	$-1.97 \cdot 10^{-14}$
8	448		3		2	1	3			$7.08 \cdot 10^{-15}$	$3.30 \cdot 10^{-14}$	$+5.80 \cdot 10^{-16}$
9	700		2	2	3	2	1	1	1	$6.48 \cdot 10^{-16}$	$2.05 \cdot 10^{-15}$	$+6.50 \cdot 10^{-18}$
10	1078		2	3	2	3	3	2	1	$3.99 \cdot 10^{-18}$	$3.30 \cdot 10^{-17}$	$-1.59 \cdot 10^{-20}$

поскольку, веса и барицентрические координаты узлов занимают много места даже в компактном виде.

### 3.3. Оценки погрешностей полностью симметричных квадратурных формул

Для оценки погрешности полностью симметричных квадратурных формул (3.1) разложим подынтегральную функцию  $V(\mathbf{x})$  в ряд Тейлора в окрестности точки  $\mathbf{x}_t = (x_{1t}, \dots, x_{dt})$  внутри симплекса

$$V(\mathbf{x}) = V_t(\mathbf{x}) + O(|\mathbf{x}|^{p+2}),$$

Таблица 3.11. Разности  $\epsilon_{\text{test}}^q$  между численными и точными значениями и соответствующий коэффициент Рунге  $\beta$  в численных экспериментах (3.44) при  $d = 2$ .

$p$	$\epsilon_{\text{test}}^2$	$\epsilon_{\text{test}}^4$	$\epsilon_{\text{test}}^8$	$\beta$
4	$-3.75 \cdot 10^{-8}$	$-5.96 \cdot 10^{-10}$	$-9.35 \cdot 10^{-12}$	5.97
5	$+5.21 \cdot 10^{-9}$	$+7.97 \cdot 10^{-11}$	$+1.24 \cdot 10^{-12}$	6.03
6	$-6.38 \cdot 10^{-12}$	$-2.54 \cdot 10^{-14}$	$-9.98 \cdot 10^{-17}$	7.97
7	$+1.72 \cdot 10^{-12}$	$+6.58 \cdot 10^{-15}$	$+2.55 \cdot 10^{-17}$	8.03
8	$+7.50 \cdot 10^{-15}$	$+7.39 \cdot 10^{-18}$	$+7.23 \cdot 10^{-21}$	9.99
9	$+3.16 \cdot 10^{-16}$	$+3.02 \cdot 10^{-19}$	$+2.93 \cdot 10^{-22}$	10.03
10	$-4.85 \cdot 10^{-19}$	$-1.20 \cdot 10^{-22}$	$-2.94 \cdot 10^{-26}$	11.98
11	$+1.94 \cdot 10^{-21}$	$+4.45 \cdot 10^{-25}$	$+1.07 \cdot 10^{-28}$	12.09
12	$-7.23 \cdot 10^{-23}$	$-4.47 \cdot 10^{-27}$	$-2.73 \cdot 10^{-31}$	13.98
13	$+2.73 \cdot 10^{-24}$	$+1.62 \cdot 10^{-28}$	$+9.84 \cdot 10^{-33}$	14.04
14	$+3.38 \cdot 10^{-27}$	$+5.20 \cdot 10^{-32}$	$+7.95 \cdot 10^{-37}$	15.99
15	$+3.54 \cdot 10^{-28}$	$+5.26 \cdot 10^{-33}$	$+7.98 \cdot 10^{-38}$	16.04
16	$-1.98 \cdot 10^{-30}$	$-7.63 \cdot 10^{-36}$	$-2.92 \cdot 10^{-41}$	17.99
17	$+1.71 \cdot 10^{-32}$	$+6.36 \cdot 10^{-38}$	$+2.41 \cdot 10^{-43}$	18.03
18	$+5.06 \cdot 10^{-35}$	$+4.87 \cdot 10^{-41}$	$+4.65 \cdot 10^{-47}$	19.99
19	$+8.55 \cdot 10^{-37}$	$+7.96 \cdot 10^{-43}$	$+7.53 \cdot 10^{-49}$	20.04
20	$-2.04 \cdot 10^{-39}$	$-4.90 \cdot 10^{-46}$	$+1.06 \cdot 10^{-52}$	21.99

$$V_t(\mathbf{x}) = \sum_{i_1 + \dots + i_d \leq p+1} V^{(i_1, \dots, i_d)}(\mathbf{x}_t) \frac{(x_1 - x_{1t})^{i_1} \times \dots \times (x_d - x_{dt})^{i_d}}{i_1! \times \dots \times i_d!}, \quad (3.41)$$

где  $V^{(i_1, \dots, i_d)}(\mathbf{x}_t)$  – смешанная производная в точке  $\mathbf{x} = \mathbf{x}_t$ , и рассмотрим вспомогательную функцию

$$\varepsilon(V(\mathbf{x})) = \left| \int_{\Delta_d} V(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - \frac{1}{d!} \sum_{j=1}^{N_{dp}} w_j V(\mathbf{x}_j) \right|. \quad (3.42)$$

Учитывая, что полностью симметричная квадратурная формула точна для многочленов степени меньше  $p$ , имеем

$$\varepsilon(V_t(\mathbf{x})) = \left| \int_{\Delta_d} V_t(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - \frac{1}{d!} \sum_{j=1}^{N_{dp}} w_j V_t(\mathbf{x}_j) \right|$$

Таблица 3.12. То же, что и в таблице 3.11, но при  $d = 3$ .

$p$	$\epsilon_{\text{test}}^2$	$\epsilon_{\text{test}}^4$	$\epsilon_{\text{test}}^8$	$\beta$
4	$+1.56 \cdot 10^{-10}$	$+2.20 \cdot 10^{-12}$	$+3.34 \cdot 10^{-14}$	6.15
5	$+7.33 \cdot 10^{-10}$	$+1.09 \cdot 10^{-11}$	$+1.68 \cdot 10^{-13}$	6.07
6	$-7.84 \cdot 10^{-12}$	$-2.98 \cdot 10^{-14}$	$-1.15 \cdot 10^{-16}$	8.04
7	$+1.53 \cdot 10^{-13}$	$+4.90 \cdot 10^{-16}$	$+1.81 \cdot 10^{-18}$	8.28
8	$-5.82 \cdot 10^{-16}$	$-5.56 \cdot 10^{-19}$	$-5.40 \cdot 10^{-22}$	10.03
9	$+3.50 \cdot 10^{-17}$	$+3.59 \cdot 10^{-20}$	$+3.55 \cdot 10^{-23}$	9.93
10	$-2.65 \cdot 10^{-19}$	$-6.27 \cdot 10^{-23}$	$-1.52 \cdot 10^{-26}$	12.04
11	$+3.94 \cdot 10^{-21}$	$+8.32 \cdot 10^{-25}$	$+1.95 \cdot 10^{-28}$	12.21
12	$-3.83 \cdot 10^{-23}$	$-2.28 \cdot 10^{-27}$	$-1.38 \cdot 10^{-31}$	14.04
13	$+3.27 \cdot 10^{-25}$	$+2.18 \cdot 10^{-29}$	$+1.36 \cdot 10^{-33}$	13.87
14	$+1.37 \cdot 10^{-28}$	$+2.02 \cdot 10^{-33}$	$+3.06 \cdot 10^{-38}$	16.05
15	$+5.31 \cdot 10^{-29}$	$+7.87 \cdot 10^{-34}$	$+1.19 \cdot 10^{-38}$	16.04
16	$-6.11 \cdot 10^{-32}$	$-2.27 \cdot 10^{-37}$	$-8.58 \cdot 10^{-43}$	18.04
17	$+7.27 \cdot 10^{-35}$	$-4.62 \cdot 10^{-40}$	$-2.48 \cdot 10^{-45}$	17.26
18	$-6.96 \cdot 10^{-37}$	$-6.36 \cdot 10^{-43}$	$-6.00 \cdot 10^{-49}$	20.06
19	$+3.15 \cdot 10^{-38}$	$+2.06 \cdot 10^{-44}$	$+1.74 \cdot 10^{-50}$	20.54
20	$-6.93 \cdot 10^{-41}$	$-1.61 \cdot 10^{-47}$	$-9.86 \cdot 10^{-53}$	22.04

$$\begin{aligned}
&= \left| \sum_{i_1+\dots+i_d=p+1} V^{(i_1,\dots,i_d)}(\mathbf{x}_t) \left( \int_{\Delta_d} \frac{x_1^{i_1} \times \dots \times x_d^{i_d}}{i_1! \times \dots \times i_d!} dx \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{1}{d!} \sum_{j=1}^{N_{dp}} w_j \frac{x_{j1}^{i_1} \times \dots \times x_{jd}^{i_d}}{i_1! \times \dots \times i_d!} \right) \right| \\
&\leq \sum_{i_1+\dots+i_d=p+1} |V^{(i_1,\dots,i_d)}| \varepsilon_{i_1,\dots,i_d}, \quad \varepsilon_{i_1,\dots,i_d} \equiv \varepsilon \left( \frac{x_1^{i_1} \times \dots \times x_d^{i_d}}{i_1! \times \dots \times i_d!} \right), \quad (3.43)
\end{aligned}$$

где  $|V^{(i_1,\dots,i_d)}|$  – абсолютное максимальное значение смешанной производной на симплексе. Как видно из (3.43), для оценки погрешностей полностью симметричных квадратурных формул достаточно вычислить коэффициенты  $\varepsilon_{i_1,\dots,i_d}$  при соответствующих производных. Однако таких коэффициентов довольно много, поэтому для сравнения найденных полностью симметричных квадратур-

Таблица 3.13. То же, что и в таблице 3.11, но при  $d = 4$ .

$p$	$\epsilon_{\text{test}}^2$	$\epsilon_{\text{test}}^4$	$\epsilon_{\text{test}}^8$	$\beta$
4	$-1.46 \cdot 10^{-9}$	$-2.33 \cdot 10^{-11}$	$-3.66 \cdot 10^{-13}$	5.97
5	$+3.62 \cdot 10^{-11}$	$+3.20 \cdot 10^{-13}$	$+4.08 \cdot 10^{-15}$	6.83
6	$-9.17 \cdot 10^{-13}$	$-3.71 \cdot 10^{-15}$	$-1.46 \cdot 10^{-17}$	7.95
7	$-1.57 \cdot 10^{-14}$	$-6.13 \cdot 10^{-17}$	$-2.40 \cdot 10^{-19}$	8.00
8	$-3.88 \cdot 10^{-17}$	$-2.33 \cdot 10^{-20}$	$-1.92 \cdot 10^{-23}$	10.70
9	$-1.69 \cdot 10^{-18}$	$-1.49 \cdot 10^{-21}$	$-1.42 \cdot 10^{-24}$	10.15
10	$-4.05 \cdot 10^{-20}$	$-9.80 \cdot 10^{-24}$	$-2.39 \cdot 10^{-27}$	12.01
11	$+2.28 \cdot 10^{-22}$	$+4.58 \cdot 10^{-26}$	$+1.06 \cdot 10^{-29}$	12.28
12	$-2.88 \cdot 10^{-24}$	$-1.57 \cdot 10^{-28}$	$-9.28 \cdot 10^{-33}$	14.16
13	$+3.51 \cdot 10^{-26}$	$+1.94 \cdot 10^{-30}$	$+1.16 \cdot 10^{-34}$	14.14
14	$+4.83 \cdot 10^{-29}$	$+9.35 \cdot 10^{-34}$	$+1.50 \cdot 10^{-38}$	15.66
15	$+9.87 \cdot 10^{-31}$	$+1.24 \cdot 10^{-35}$	$+1.80 \cdot 10^{-40}$	16.28
16	$+7.13 \cdot 10^{-33}$	$+2.92 \cdot 10^{-38}$	$+1.13 \cdot 10^{-43}$	17.90

ных формул мы ограничились наибольшим из коэффициентов,  $\max \varepsilon_{i_1, \dots, i_d}$ , их суммой  $\sum \varepsilon_{i_1, \dots, i_d}$  и корнем суммы их квадратов  $\sqrt{\sum \varepsilon_{i_1, \dots, i_d}^2}$ , где суммирование производилось по наборам чисел  $i_1, \dots, i_d$  при  $i_1 + \dots + i_d = p + 1$  и учитывалась только одна перестановка  $i_1, \dots, i_d$ . Полученные результаты представлены в таблицах 3.6–3.10.

В качестве численного эксперимента рассмотрим класс интегралов

$$I_d = \int_{\Delta_d} (x_1 + \dots + x_d) \exp(-x_1 - \dots - x_d) dx_1 \cdots dx_d, \quad (3.44)$$

которые при  $d = 2, \dots, 6$  равны

$$I_2 = 2 - \frac{5}{e}, \quad I_3 = 3 - \frac{8}{e}, \quad I_4 = 4 - \frac{65}{6e}, \quad I_5 = 5 - \frac{163}{12e}, \quad I_6 = 6 - \frac{1957}{120e}. \quad (3.45)$$

В частности, мы рассчитали коэффициент Рунге

$$\beta = \log_2 \left| \frac{\epsilon_{\text{test}}^q - \epsilon_{\text{test}}^{2q}}{\epsilon_{\text{test}}^{2q} - \epsilon_{\text{test}}^{4q}} \right|, \quad (3.46)$$

на трех дважды сгущенных сетках с невязками  $\epsilon_{\text{test}}^q = I_d^q - I_d$ , где  $I_d^q$  – численные результаты, полученные при разбиении симплекса  $\Delta_d$  на  $q^d$  равные симплексы

Таблица 3.14. То же, что и в таблице 3.11, но при  $d = 5$ .

$p$	$\epsilon_{\text{test}}^2$	$\epsilon_{\text{test}}^4$	$\epsilon_{\text{test}}^8$	$\beta$
4	$+2.22 \cdot 10^{-10}$	$+3.96 \cdot 10^{-12}$	$+6.38 \cdot 10^{-14}$	5.80
5	$+1.12 \cdot 10^{-11}$	$+1.97 \cdot 10^{-13}$	$+3.17 \cdot 10^{-15}$	5.83
6	$-8.27 \cdot 10^{-14}$	$-2.79 \cdot 10^{-16}$	$-1.05 \cdot 10^{-18}$	8.21
7	$+1.37 \cdot 10^{-15}$	$+5.75 \cdot 10^{-18}$	$+2.30 \cdot 10^{-20}$	7.90
8	$+1.25 \cdot 10^{-18}$	$+3.03 \cdot 10^{-21}$	$+3.39 \cdot 10^{-24}$	8.69
9	$+6.69 \cdot 10^{-20}$	$+2.73 \cdot 10^{-23}$	$+1.62 \cdot 10^{-26}$	11.26
10	$-2.69 \cdot 10^{-21}$	$-6.45 \cdot 10^{-25}$	$-1.57 \cdot 10^{-28}$	12.02

Таблица 3.15. То же, что и в таблице 3.11, но при  $d = 6$ .

$p$	$\epsilon_{\text{test}}^2$	$\epsilon_{\text{test}}^4$	$\epsilon_{\text{test}}^8$	$\beta$
4	$+7.91 \cdot 10^{-12}$	$+1.73 \cdot 10^{-13}$	$+2.90 \cdot 10^{-15}$	5.50
5	$+1.06 \cdot 10^{-12}$	$+1.81 \cdot 10^{-14}$	$+2.90 \cdot 10^{-16}$	5.87
6	$-1.73 \cdot 10^{-14}$	$-7.35 \cdot 10^{-17}$	$-2.93 \cdot 10^{-19}$	7.88
7	$-1.81 \cdot 10^{-16}$	$-8.02 \cdot 10^{-19}$	$-3.22 \cdot 10^{-21}$	7.82
8	$+2.09 \cdot 10^{-18}$	$+2.34 \cdot 10^{-21}$	$+2.35 \cdot 10^{-24}$	9.80
9	$-3.86 \cdot 10^{-20}$	$-5.12 \cdot 10^{-23}$	$-5.34 \cdot 10^{-26}$	9.56
10	$-1.18 \cdot 10^{-22}$	$-3.63 \cdot 10^{-26}$	$-9.35 \cdot 10^{-30}$	11.66

с интегрированием на каждом из них. Невязки  $\epsilon_{\text{test}}^q$  и коэффициент Рунге  $\beta$  представлены в таблицах 3.11–3.15. Можно видеть, что для приведенных выше полностью симметричных квадратурных формул численные оценки коэффициентов Рунге соответствуют теоретическим оценкам ошибок.

### 3.4. Выводы к третьей главе

1. Вычислены полностью симметричные квадратурные формулы с положительными весами и узлами, находящимися внутри симплекса до 20-го порядка на треугольнике и тетраэдре, 16-го порядка на 4-симплексе, 10-го порядка на 5- и 6-симплексах. Количество узлов либо совпадает с ранее известными, либо меньше их.

2. Для нахождения весов и узлов использовался модифицированный алгоритм метода Левенберга-Марквардта решения систем большого числа нелинейных алгебраических уравнений высокого порядка с выпуклыми ограничениями, а также алгоритм поиска начальных приближений для весов и узлов.

3. Файлы содержащие квадратурные формулы в компактном виде, программы для их преобразования в развернутый вид, реализованные на языках MAPLE и FORTRAN, и примеры их применения переданы в библиотеку программ JINRLIB [ГЧ6].

## Заключение

Основные результаты диссертации следующие.

1. Разработана и протестирована новая вычислительная схема непрерывной минимаксной оптимизации нелинейных функционалов.
2. Проведена разработка, обоснование и тестирование с применением современных компьютерных технологий вычислительных схем, алгоритмов и реализующих их программ:
  - а. вариационного метода непрерывной минимаксной оптимизации с ограничениями по нелинейным параметрам пробных функций для больших и малых компонент решения уравнения Дирака для электрона в поле двух кулоновских зарядов тяжелых ионов;
  - б. метода конечных элементов высокого порядка точности решения краевых задач рассеяния и на метастабильные состояния для системы обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка с различным числом асимптотически связанных или запутанных открытых каналов в асимптотических областях.
  - в. модифицированного алгоритма метода Левенберга-Марквардта решения систем большого числа нелинейных алгебраических уравнений высокого порядка с выпуклыми ограничениями.
3. С помощью разработанных вычислительных схем, алгоритмов и программ выполнены высокоточные расчеты:
  - а. собственных значений энергии релятивистского электрона в кулоновском поле зарядов двух тяжелых ионов (со значениями зарядов  $Z = 1, \dots, 121$ );
  - б. оценок собственных значений связанных и метастабильных состояний двухатомной молекулы бериллия;

в. весов и узлов полностью симметричных квадратурных формул до 20-го порядка на треугольнике и тетраэдре, 16-го порядка на 4-симплексе, 10-го порядка на 5- и 6-мерных симплексах.

4. Разработана программа INQSIM для преобразования полностью симметричных квадратурных формул из компактного вида в развернутый и включена в библиотеку программ JINRLIB ОИЯИ.

Автор диссертации благодарен научному руководителю Леониду Антоновичу Севастьянову за внимательное прочтение всех материалов диссертации, за конструктивную критику и замечания, за множество полезных советов и предложений, а также за всестороннюю помощь и постоянную поддержку.

Автор диссертации благодарен соавторам Сергею Ильичу Виницкому, Александру Александровичу Гусеву, Очбадраху Чулуунбаатару, Владимиру Петровичу Гердту, Владимиру Леонардовичу Дербову, Бедросу Джулакяну, Павлу Михайловичу Красовицкому, Яну Буша мл. и Лыонг Ле Хаю за плодотворное сотрудничество и поддержку.

Автор диссертации благодарен сотрудникам кафедры прикладной информатики и теории вероятностей РУДН Дмитрию Сергеевичу Кулябову, Константину Петровичу Ловецкому, Михаилу Дмитриевичу Малых и Константину Евгеньевичу Самуйлову за поддержку и благоприятные условия для выполнения диссертационной работы.

Особая благодарность автора всей его семье за любовь, терпение и поддержку.

## Список сокращений и условных обозначений

### Список сокращений и условных обозначений

МКЭ – метод конечных элементов

ОДУ – обыкновенные дифференциальные уравнения

МГС – метод градиентного спуска

МГС ОК – метод градиентного спуска с методом направления отрицательной кривизны

ММНОК – модифицированный метод Ньютона с методом направления отрицательной кривизны

МСФР – метод сшивки фундаментальных решений

## Основные публикации по теме диссертации

- ГЧ1. О. Chuluunbaatar, В.В. Joulakian, G. Chuluunbaatar, J. Buša Jr., G.O. Koshcheev, Accurate calculations for the Dirac electron in the field of two-center Coulomb field: Application to heavy ions, *Chem. Phys. Lett.* 784, 139099–1–9 (2021).
- ГЧ2. V.L. Derbov, G. Chuluunbaatar, A.A. Gusev, O. Chuluunbaatar, S.I. Vinitzky, A. Gózdź, P.M. Krassovitskiy, I. Filikhin, A.V. Mitin, Spectrum of beryllium dimer in ground  $X^1\Sigma_g^+$  state, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 262, 107529–1–10 (2021).
- ГЧ3. G. Chuluunbaatar, A. Gusev, V. Derbov, S. Vinitzky, O. Chuluunbaatar, L.L. Hai, V. Gerdt, A Maple implementation of the finite element method for solving boundary-value problems for systems of second-order ordinary differential equations, *Commun. Comp. Info. Sci.* 1414, 152–166 (2021).
- ГЧ4. М.Д. Малых, Л.А. Севастьянов, Г. Чулуунбаатар, О применении программного обеспечения KANTBP к задаче дифракции в волноводе, *Физические основы приборостроения* 11, 74–79 (2022).
- ГЧ5. G. Chuluunbaatar, O. Chuluunbaatar, A.A. Gusev, S.I. Vinitzky, PI-type fully symmetric quadrature rules on the 3-, ..., 6-simplexes, *Comp. Math. Appl.* 124, 89–97 (2022).
- ГЧ6. Г. Чулуунбаатар, О. Чулуунбаатар, А.А. Гусев, С.И. Веницкий, INQSIM: программа преобразования полностью симметричных квадратурных правил типа PI на 2-, ..., 6-симплексах из компактного вида в развернутый, Библиотека программ ОИЯИ (2022).  
<http://wwwinfo.jinr.ru/programs/jinrlib/inqsim/indexe.html>

## Список цитируемой литературы

1. A. Kolakowska, Application of the minimax principle to the Dirac-Coulomb problem, *J. Phys. B* 29, 4515–4527 (1996).
2. V.M. Shabaev, I.I. Tupitsyn, V.A. Yerokhin, G. Plunien, G. Soff, Dual kinetic balance approach to basis-set expansions for the Dirac equation, *Phys. Rev. Lett.* 93, 130405–1–4 (2004).
3. J.L. Zhou, A.L. Tits, User’s guide for FSQP Version 3.5: A Fortran code for solving constrained nonlinear minimax optimization problems, generating iterates satisfying all inequality and linear constraints, Technical Research Report, TR-92-107 (1992).
4. W.R. Johnson, S.A. Blundell, J. Sapirstein, Finite basis sets for the Dirac equation constructed from  $B$  splines, *Phys. Rev. A* 37, 307–315 (1988).
5. K. Patkowski, V. Špirko, K. Szalewicz, On the elusive twelfth vibrational state of beryllium dimer, *Science* 326 (5958), 1382–1384 (2009).
6. A.V. Mitin, Unusual chemical bonding in the beryllium dimer and its twelve vibrational levels, *Chem. Phys. Lett.* 682, 30–33 (2017).
7. M. Lesiuk, M. Przybytek, J.G. Balcerzak, M. Musiał, R. Moszynski, Ab initio potential energy curve for the ground state of beryllium dimer, *J. Chem. Theory Comput.* 15, 2470–2480 (2019).
8. A.A. Gusev, L.L. Hai, O. Chuluunbaatar, V. Ulziibayar, S.I. Vnitsky, V.L. Derbov, A. Gózdź, V.A. Rostovtsev, Symbolic-numeric solution of boundary-value problems for the Schrödinger equation using the finite element method: scattering problem and resonance states, *Lect. Notes Comput. Sci.* 9301, 182–197 (2015).
9. P.W. Wen, O. Chuluunbaatar, A.A. Gusev, R.G. Nazmitdinov, A.K. Nasirov, S.I. Vnitsky, C.J. Lin, H.M. Jia, Near-barrier heavy-ion fusion: Role of boundary conditions in coupling of channels, *Phys. Rev. C* 101, 014618–1–10 (2020).

10. G. Strang, G.J. Fix, An analysis of the finite element method, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1973).
11. J.I. Maeztu, E. Sainz de la Maza, Consistent structures of invariant quadrature rules for the  $n$ -simplex, *Math. Comp.* 64, 1171–1192 (1995).
12. J. Jaśkowiec, N. Sukumar, High-order cubature rules for tetrahedra, *Int. J. Numer. Methods Eng.* 121, 2418–2436 (2020).
13. J. Jaśkowiec, N. Sukumar, High-order symmetric cubature rules for tetrahedra and pyramids, *Int. J. Numer. Methods Eng.* 122, 148–171 (2021).
14. П.Г. Акишин, Е.П. Жидков, Некоторые кубатурные формулы для симплексов, препринт ОИЯИ, 11–81–395 (Дубна, 1981).
15. П.Г. Акишин, Метод интегральных уравнений в задачах магнитостатики, Дис. канд. физ.-мат. наук: 01.01.07 (Дубна, 1983).
16. P.E. Gill, W. Murray, Newton-type methods for unconstrained and linearly constrained optimization, *Mathematical Programming* 7, 311–350 (1974).
17. M.A. Howe, A quasi-Newton algorithm for continuous minimax with applications to risk management in finance, PhD thesis of the University of London (1994).
18. L. Adolphs, H. Daneshmand, A. Lucchi, Th. Hofmann, Local saddle point optimization: A curvature exploitation approach, arXiv:1805.05751 (2018).
19. И.В. Пузынин, Т.Л. Бояджиёв, С.И. Виницкий, Е.В. Земляная, Т.П. Пузынина, О. Чулуунбаатар, О методах вычислительной физики для исследования моделей сложных физических процессов, *ЭЧАЯ* 38, 144–232 (2007).
20. P.I. Pavlik, S.M. Blinder, Relativistic effects in chemical bonding: The  $H_2^+$  molecule, *J. Chem. Phys.* 46, 2749–2751 (1967).
21. B. Muller, J. Rafelski, W. Greiner, Solution of the Dirac equation with two Coulomb centres, *Phys. Lett. B* 47, 5–7 (1973).
22. F. Mark, U. Becker, The relativistic energy correction of the  $H_2^+$  molecule, *Physica Scripta* 36, 393–396 (1987).
23. F.A. Parpia, A.K. Mohanty, Numerical study of the convergence of the linear

- expansion method for the one-electron Dirac equation, *Chem. Phys. Lett.* 238, 209–214 (1995).
24. J.D. Talman, Minimax principle for the Dirac equation, *Phys. Rev. Lett.* 57, 1091–1094 (1986).
  25. L. LaJohn, J.D. Talman, Variational solution of the single-particle Dirac equation in the field of two nuclei using relativistically adapted Slater basis functions, *Theor. Chem. Acc.* 99, 351–356 (1998).
  26. A. Ishikawa, H. Nakashima, H. Nakatsuji, Solving the Schrödinger and Dirac equations of hydrogen molecular ion accurately by the free iterative complement interaction method, *J. Chem. Phys.* 128, 124103–1–14 (2008)
  27. O. Kullie, D. Kolb, High accuracy Dirac-finite-element (FEM) calculations for  $H_2^+$  and  $Th_2^{179+}$ , *Eur. Phys. J. D* 17, 167–173 (2001).
  28. A.N. Artemyev, A Surzhykov, P. Indelicato, G. Plunien, Th. Stöhlker, Finite basis set approach to the two-centre Dirac problem in Cassini coordinates, *J. Phys. B* 43, 235207–1–8 (2010).
  29. И.И. Тупицын, Д.В. Миронова, Релятивистские расчеты основных состояний одноэлектронных двухатомных молекулярных ионов, *Оптика и Спектроскопия* 117, 365–372 (2014).
  30. W.R. Johnson, K.T. Cheng, M.H. Chen, Chapter 3 – Accurate relativistic calculations including QED contributions for few-electron systems, *Theor. Comput. Chem.* 14, 120–187 (2004).
  31. A.R. Edmonds, Angular momentum in quantum mechanics, Princeton University press, New Jersey (1957).
  32. E.U. Condon, G.H. Shortley, The theory of atomic spectra, Cambridge at the University Press (1970).
  33. J. Oreg, G. Malli, Relativistic molecular symmetry spinors for diatomics, *J. Chem. Phys.* 61, 4349–4356 (1974).
  34. A. Kolakowska, J.D. Talman, K. Aashamar, Minimax variational approach to the relativistic two-electron problem, *Phys. Rev. A.* 53, 168–177 (1996).

35. T. Özdoğan, M. Orbay, S. Gümüş, On the evaluation of two-center overlap integrals over integer and noninteger  $n$ -Slater-type orbitals, *Commun. Theor. Phys. (Beijing, China)* 37, 711–714 (2002).
36. A. Bağci, P.E. Hoggan, Performance of numerical approximation on the calculation of overlap integrals with noninteger Slater-type orbitals, *Phys. Rev. E* 89, 053307–1–7 (2014).
37. A. Bağci, Advantages of Slater-type spinor orbitals in the Dirac–Hartree–Fock method. Results for hydrogen-like atoms with super-critical nuclear charge, *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali* 31, 369–385 (2020).
38. I.I. Guseinov, B.A. Mamedov, M. Kara, M. Orbay, On the computation of molecular auxiliary functions  $A_n$  and  $B_n$ , *Pramana-J. Phys.* 56, 691–696 (2001).
39. M. Abramovits, I.A. Stegun, *Handbook of mathematical functions*, Dover, New York (1972).
40. I.S. Gradshteyn, I.M. Ryzhik, *Table of integrals, series, and products*, Seventh Edition, Academic Press is an imprint of Elsevier (2007).
41. R. Piessens, E. de Doncker–Kapenga, C. Überhuber, D. Kahaner, *QUADPACK*, A subroutine package for automatic integration, Springer–Verlag (1983).
42. <http://www.netlib.org/quadpack>
43. G. Adelson-Velsky, E. Landis, *Proceedings of the USSR Academy of Sciences (in Russian)* 146, 263–266; English translation by Myron J. Ricci in *Soviet Mathematics – Doklady*, 3, 1259–1263 (1962).
44. J.M. Merritt, V.E. Bondybey, M.C. Heaven, Beryllium dimer – caught in the act of bonding, *Science* 324 (5934) 1548–1551 (2009).
45. A.V. Mitin, Ab initio calculations of weakly bonded  $\text{He}_2$  and  $\text{Be}_2$  molecules by MRCI method with pseudo-natural molecular orbitals, *Int. J. Quantum Chem.* 111, 2560–2567 (2011).
46. J. Koput, The ground-state potential energy function of a beryllium dimer determined using the single-reference coupled-cluster approach, *Phys. Chem.*

- Chem. Phys. 13, 20311–20317 (2011).
47. V.V. Meshkov, A.V. Stolyarov, M.C. Heaven, C. Haugen, R.J. LeRoy, Direct-potential-fit analysis yield improved empirical potentials for the ground  $X^1\Sigma_g^+$  state of  $\text{Be}_2$ , J. Chem. Phys. 140, 064315–1–8 (2014).
  48. S.G. Porsev, A. Derevianko, High-accuracy calculations of dipole, quadrupole, and octupole electric dynamic polarizabilities and van der Waals coefficients  $C_6$ ,  $C_8$ , and  $C_{10}$  for alkaline-earth dimers, J. Exp. Theor. Phys. 102, 195–205 (2006).
  49. X.W. Sheng, X.Y. Kuang, P. Li, K.T. Tang, Analyzing and modeling the interaction potential of the ground-state beryllium dimer, Phys. Rev. A 88, 022517–1–6 (2013).
  50. A.A. Gusev, S.I. Vinitzky, O. Chuluunbaatar, A. Gózdź, V.L. Derbov, P.M. Krassovitskiy, Adiabatic representation for atomic dimers and trimers in collinear configuration, Physics of Atomic Nuclei 81, 945–970 (2018).
  51. K.A. Walsh, Beryllium chemistry and processing, ASM International, Materials Park, OH, USA, 2009.
  52. A. Allouche, Ch. Linsmeier, Quantum study of tungsten interaction with beryllium (0001), J. Phys.: Conf. Ser. 117, 012002–1–8 (2008).
  53. A.J.F. Siegert, On the derivation of the dispersion formula for nuclear reactions, Phys. Rev. 56, 750–752 (1939).
  54. I.S. Berezin, N.P. Zhidkov, Computing methods, Pergamon Press, Oxford (1965).
  55. A.A. Gusev, O. Chuluunbaatar, S.I. Vinitzky, V.L. Derbov, A. Gozdz, L.L. Hai, V.A. Rostovtsev, Symbolic-numerical solution of boundary-value problems with self-adjoint second-order differential equation using the finite element method with interpolation Hermite polynomials, Lect. Notes Comput. Sci. 8660, 138–154 (2014).
  56. A.A. Gusev, L.L. Hai, O. Chuluunbaatar, S.I. Vinitzky: KANTBP 4M: Program for solving boundary problems of the system of ordinary second order

differential equations, JINRLIB (2015).

<http://wwwinfo.jinr.ru/programs/jinrlib/kantbp4m/indexe.html>

57. G. Chuluunbaatar, A.A. Gusev, O. Chuluunbaatar, S.I. Vinitzky, L.L. Hai, KANTBP 4M: Program for solving the scattering problem for a system of ordinary second-order differential equations, EPJ Web of Conferences, 226, 02008–1–4 (2020).
58. Atomic Spectroscopy Databases.  
<https://www.nist.gov/pml/atomic-spectroscopy-databases>
59. V.L. Derbov, G. Chuluunbaatar, A.A. Gusev, O. Chuluunbaatar, S.I. Vinitzky, A. Gózdź, P.M. Krassovitskiy, A.V. Mitin, On calculations of metastable and Rydberg states of diatomic beryllium molecule and antiprotonic helium atom, Proc. of SPIE 11458, 114580Q–1–11 (2020).
60. M.L. Goldberger, K.M. Watson, Collision theory, John Wiley & Sons, Inc. NY. 1964.
61. P.C. Hammer, O.J. Marlowe, A.H. Stroud, Numerical integration over simplexes and cones, Math. Comp. 10, 130–137 (1956).
62. P.C. Hammer, A. H. Stroud, Numerical integration over simplexes, Math. Comp. 10, 137–139 (1956).
63. A. Grundmann, H.M. Möller, Invariant integration formulas for the  $n$ -simplex by combinatorial methods, SIAM J. Numer. Anal. 15, 282–290 (1978).
64. P. Silvester, Symmetric quadrature formulae for simplexes, Math. Comp. 24, 95–100 (1970).
65. G.R. Cowper, Gaussian quadrature formulas for triangles, Int. J. Numer. Methods Eng. 7, 405–408 (1973).
66. J.N. Lyness, D. Jespersen, Moderate degree symmetric quadrature rules for the triangle, J. Inst. Maths. Applies 15, 19–32 (1975).
67. M.E. Laursen, M. Gellert, Some criteria for numerically integrated matrices and quadrature formulas for triangles, Int. J. Numer. Meth. Engineer. 12, 67–76 (1978).

68. H. Xiao, Z. Gimbutas, A numerical algorithm for the construction of efficient quadrature rules in two and higher dimensions, *Comp. Math. Appl.* 59, 663–676 (2010).
69. M.A. Taylor, B.A. Wingate, L.P. Bos, Several new quadrature formulas for polynomial integration in the triangle, [arXiv:math/0501496](https://arxiv.org/abs/math/0501496), 1–14 (2007).
70. D.A. Dunavant, High degree efficient symmetrical Gaussian quadrature rules for the triangle, *Int. J. Num. Meth. Engineer.* 21, 1129–1148 (1985).
71. L. Zhang, T. Cui, H. Liu, A set of symmetric quadrature rules on triangles and tetrahedra, *J. Comput. Math.* 27, 89–96 (2009).
72. S. Wandzura, H. Xiao, Symmetric quadrature rules on a triangle, *Comp. Math. Appl.* 45, 1829–1840 (2003).
73. D.M. Williams, L. Shunn, A. Jameson, Symmetric quadrature rules for simplexes based on sphere close packed lattice arrangements, *J. Comput. Appl. Math.* 266, 18–38 (2014).
74. F.D. Witherden, P.E. Vincent, On the identification of symmetric quadrature rules for finite element methods, *Comp. Math. Appl.* 69, 1232–1241 (2015).
75. B.A. Freno, W.A. Johnson, B.F. Zinser, S. Campione, Symmetric triangle quadrature rules for arbitrary functions, *Comp. Math. Appl.* 79, 2885–2896 (2020).
76. A.A. Gusev, V.P. Gerdt, O. Chuluunbaatar, G. Chuluunbaatar, S.I. Vinitzky, V.L. Derbov, A. Gózdź, P.M. Krassovitskiy, Symbolic-numerical algorithms for solving elliptic boundary-value problems using multivariate simplex Lagrange elements, *Lect. Notes Comput. Sci.* 11077, 197–213 (2018).
77. S. Geevers, W.A. Mulder, J.J.W. Van Der Vegt, Efficient quadrature rules for computing the stiffness matrices of mass-lumped tetrahedral elements for linear wave problems, *Siam J. Sci. Comput.* 41, A1041–A1065 (2019).
78. E. Sainz de la Maza, Fórmulas de cuadratura invariantes de grado 8 para el simplex 4-dimensional, *Revista Internacional de Métodos Numéricos para Cálculo y Diseño en Ingeniería* 15, 375–379 (1999).

79. D.M. Williams, C.V. Frontin, E.A. Miller, D.L. Darmofal, A family of symmetric, optimized quadrature rules for pentatopes, *Comp. Math. Appl.* 80, 1405–1420 (2020).
80. C.V. Frontin, G.S. Walters, F.D. Witherden, W. Lee, D.M. Williams, D.L. Darmofal, Foundations of space-time finite element methods: polytopes, interpolation, and integration, *Appl. Numer. Math.* 166, 92–113 (2021).
81. K. Levenberg, A method for the solution of certain non-linear problems in least squares, *The Quarterly of Applied Mathematics* 2, 164–168 (1944).
82. D. Marquardt, An algorithm for least squares estimation of parameters, *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* 11, 431–441 (1963).
83. Ch. Kanzow, N. Yamashita, M. Fukushima, Levenberg–Marquardt methods with strong local convergence properties for solving nonlinear equations with convex constraints, *J. Comput. Appl. Math.* 172, 375–397 (2004).
84. N. Marumo, T. Okuno, A. Takeda, Majorization-minimization-based Levenberg–Marquardt method for constrained nonlinear least squares, *arXiv:2004.08259v2* 1–32 (2021).
85. R. Fletcher, A modified Marquardt subroutine for non-linear least squares, Technical Report R 6799, Atomic Energy Research Establishment, Harwell (England) (1971).
86. Sh. Onn, I. Weissman, Generating uniform random vectors over a simplex with implications to the volume of a certain polytope and to multivariate extremes, *Annals of Operations Research* 189, 331–342 (2011).
87. [https://people.sc.fsu.edu/~jburkardt/f77\\_src/simplex\\_gm\\_rule/simplex\\_gm\\_rule.html](https://people.sc.fsu.edu/~jburkardt/f77_src/simplex_gm_rule/simplex_gm_rule.html)
88. <http://www.hsl.rl.ac.uk>

## Список иллюстративного материала

1.1	Поверхности $f(x, y)$ в окрестности критических точек . . . . .	21
1.2	Изолинии поверхности $ \nabla f(x, y) $ и последовательные приближения $z^n$ . . . . .	22
1.3	Масштабированная релятивистская энергия связи электрона в зависимости от заряда . . . . .	36
2.1	Действительные и мнимые части элементов матриц амплитуд отражения и прохождения, и коэффициенты отражения в зависимости от энергии . . . . .	50
2.2	Потенциал димера бериллия . . . . .	52
2.3	Потенциальные функции димера бериллия и энергии связанных и метастабильных состояний . . . . .	55
2.4	Собственные функции метастабильных состояний димера бериллия	62
2.5	Собственные функции метастабильных состояний димера бериллия	63
2.6	Графики функций задачи рассеяния в окрестности резонансной энергии при $L = 12$ . . . . .	64
2.7	Графики функций задачи рассеяния в окрестности резонансной энергии при $L = 18$ . . . . .	64
2.8	Фазовые сдвиги в зависимости от энергии рассеяния $E$ при $L = 12$ и $L = 18$ . . . . .	65
2.9	Длина рассеяния при малых $k$ и волновая функция при $k = 0.001 \text{ \AA}^{-1}$ . . . . .	65

## Список таблиц

1.1	Общее количество спинорных орбиталей слейтеровского типа в зависимости от максимального главного квантового числа $N_{\max}$ .	25
1.2	Релятивистская энергия связи электрона $E_e = E_R - c^2$ состояния $1\sigma_g$ при $\rho = 2/Z$ .	33
1.3	Продолжение таблицы 1.2.	34
1.4	Продолжение таблицы 1.2.	35
2.1	Собственные значения связанных и метастабильных состояний те- стовой задачи	49
2.2	Спектр связанных состояний димера бериллия при $L = 0$	54
2.3	Спектр связанных состояний димера бериллия при $L = 0, \dots, 36$	56
2.4	Продолжение таблицы 2.3.	57
2.5	Продолжение таблицы 2.3.	58
2.6	Спектр метастабильных состояний димера бериллия при $L =$ $3, \dots, 53$	59
2.7	Продолжение таблицы 2.6.	60
2.8	Продолжение таблицы 2.6.	61
3.1	Возможные орбиты $S_{[i]} \equiv S_{m_1 \dots m_{r_{di}}}$ при $d = 2, \dots, 6$	71
3.2	Числа $E_{dp}$ независимых уравнений для полностью симметричных кватратурных формул порядка $p$ .	74
3.3	Минимальные числа узлов для полностью симметричных квадра- турных формул $p$ -порядка	76
3.4	Оценки числа узлов кватратурных формул $p$ -порядка	77
3.5	Минимальные числа узлов для найденных полностью симметрич- ных кватратурных формул $p$ -порядка	82
3.6	Список полностью симметричных кватратурных формул на тре- угольнике	83

3.7	То же, что и в таблице 3.6, но на тетраэдре. . . . .	84
3.8	То же, что и в таблице 3.6, но на 4-симплексе. . . . .	85
3.9	То же, что и в таблице 3.6, но на 5-симплексе. . . . .	86
3.10	То же, что и в таблице 3.6, но на 6-симплексе. . . . .	86
3.11	Разности между численным и точным значениями и соответствующий коэффициент Рунге при $d = 2$ . . . . .	87
3.12	То же, что и в таблице 3.11, но при $d = 3$ . . . . .	88
3.13	То же, что и в таблице 3.11, но при $d = 4$ . . . . .	89
3.14	То же, что и в таблице 3.11, но при $d = 5$ . . . . .	90
3.15	То же, что и в таблице 3.11, но при $d = 6$ . . . . .	90