

УДК 519.6

## ВЫЧИСЛЕНИЕ ИНТЕГРАЛОВ, ТРЕБУЮЩИХСЯ ПРИ РАСЧЕТЕ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БАЗИСА ХИЛЛЕРААСОВСКОГО ТИПА

С. Я. Ищенко<sup>1</sup>

Представлена новая версия стандартного алгоритма для вычисления многочастичных корреляционных интегралов, основанного на применении бесконечных рядов. Значительное увеличение скорости счета в этом алгоритме достигнуто с помощью выражения друг через друга вспомогательных  $W$ -функций по рекуррентным формулам, что позволяет вычислять только малую их часть с помощью бесконечных рядов. Усовершенствованы вычисление  $W$ -функций с использованием бесконечных рядов и процедура ускорения сходимости.

**1. Введение.** Использование базиса хиллераасовского типа позволяет получить решение уравнения Шредингера для электронной оболочки атома с очень высокой точностью. По сравнению с другими базами такой базис обеспечивает вычисление результата с заданной точностью при включении в пробную функцию значительно меньшего числа параметров. При этом алгебраическая проблема собственных значений становится существенно меньшей размерности, однако по сравнению с другими вариантами расчета вычисление матричных элементов оказывается намного сложнее. Тем не менее при использовании многопроцессорных компьютеров существенно то, что вычисление матричных элементов очень хорошо распараллеливается, в то время как решение задачи на собственные значения — намного хуже. Поэтому метод, использующий хиллераасовский базис, может быть более выгодным для расчетов с большой точностью.

Основной трудностью при расчете матричных элементов является вычисление так называемых  $n$ -частичных интегралов вида

$$I(\alpha_1, \dots, \alpha_n, q_1, \dots, q_n, q_{12}, q_{13}, \dots, q_{1n}, q_{23}, \dots, q_{2n}, \dots, q_{n-1n}) = \int \exp\left(-\sum_{i=1}^n \alpha_i r_i\right) \left(\prod_{i=1}^n r_i^{q_i} \prod_{j=i+1}^n r_{ij}^{q_{ij}}\right) Z(\theta_1, \phi_1, \dots, \theta_n, \phi_n) dV^{3n}, \quad (1)$$

где  $r_i, \theta_i, \phi_i$  — сферические координаты частицы  $i$ ,  $r_{ij}$  — расстояние между частицами  $i$  и  $j$ ,  $\alpha_i > 0$ ,  $q_i$  и  $q_{ij}$  — целые величины. Интегрирование ведется по всему  $3n$ -мерному объему. Функция  $Z$  — функция угловых переменных. В качестве таких функций удобно использовать собственные функции оператора квадрата момента количества движения  $n$  частиц с нулевым значением момента. Эти базисные функции строятся по формуле

$$z(\theta_1, \phi_1, \dots, \theta_n, \phi_n) = \frac{1}{2l_n + 1} \sum C_{l_1 l_2 m_1 m_2}^{L_1 M_2} C_{l_1 l_3 m_2 m_3}^{L_2 M_3} C_{L_{n-2} l_{n-1} m_{n-2} m_{n-1}}^{l_n m_n} Y_{l_1 m_1}(\theta_1, \phi_1) \dots Y_{l_{n-1} m_{n-1}}(\theta_{n-1}, \phi_{n-1}) Y_{l_n m_n}^*(\theta_n, \phi_n),$$

где  $C_{l_1 l_2 m_1 m_2}^{LM}$  — коэффициенты Клебша–Гордана,  $Y_m$  — сферические функции и  $M_i = \sum_{j=1}^i m_j$ . Суммирование ведется по всем возможным значениям индексов  $m$  и  $M$ . Величины  $C_{l_1 l_2 m_1 m_2}^{l_3 m_3}$  отличны от нуля, если  $-l_i \leq m_i \leq l_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ ,  $|l_1 - l_2| \leq l_3 \leq l_1 + l_2$ .

Вычислению этих интегралов посвящен ряд работ [1, 2, 7, 11]. Подробный список литературы можно найти в [7]. В подавляющем большинстве публикаций рассматривается случай  $n = 3$ . Отметим, что, хотя для случая  $n = 3$  и  $q_{ij} \geq -1$  известен подход, позволяющий получить точные аналитические выражения (см. 15–17)), в большинстве работ используются выражения в виде бесконечных рядов.

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, механико-математический факультет, Ленинские горы, 119992, Москва; e-mail: itshenk@mech.math.msu.su

Мы предлагаем усовершенствованный метод, основанный на применении бесконечных рядов и позволяющий во много раз уменьшить время счета. Рассматривается случай  $q_{ij} \geq -1$ , хотя наши улучшения алгоритма применимы и были испытаны для расчетов интегралов с одним из параметров  $q_{ij} = -2$ . Если какие-либо показатели степени  $q_{ij}$  являются неотрицательными и четными, то вычисление изучаемого интеграла сильно упрощается; поэтому будем считать, что все  $q_{ij}$  нечетны.

**2. Исходные формулы.** Как и в большинстве других схем, вычисления начнем с разложения степеней величины  $r_{ij}$  по многочленам Лежандра от  $\cos(\Theta_{ij})$ , где  $\Theta_{ij}$  — угол между радиус-векторами частиц  $i$  и  $j$ . Это разложение для нечетных  $k$  имеет вид

$$r_{12}^k = \sum_{\lambda=0}^{\infty} U_{k\lambda}(r_1, r_2) P_{\lambda}(\cos(\Theta_{12})), \quad U_{k\lambda} = r_{>}^k \sum_{j=0}^{(k+1)/2} A_{k\lambda j} \left(\frac{r_{<}}{r_{>}}\right)^{\lambda+2j}, \quad (2)$$

где  $P_n(x)$  — многочлен Лежандра,  $r_{>}$  и  $r_{<}$  соответственно большее и меньшее среди значений  $r_1$  и  $r_2$ . Для коэффициентов  $A_{k\lambda j}$  известны простые формулы (см., например, [10]).

Величину  $P_{\lambda}(\cos(\Theta_{ij}))$  с помощью известного тождества выражаем через сферические функции от угловых координат отдельных частиц:

$$P_{\lambda}(\cos(\Theta_{12})) = \frac{4\pi}{2\lambda+1} \sum_{m=-\lambda}^{\lambda} Y_{\lambda m}(\theta_1, \phi_1) Y_{\lambda m}^*(\theta_2, \phi_2). \quad (3)$$

Подставляя выражения (2) в формулу (1) и используя (3), получим выражение интеграла в виде суммы

$$I = \sum I_a(\lambda_{12}, \lambda_{13}, \dots, \lambda_{n-1n}) I_r(\lambda_{12}, \lambda_{13}, \dots, \lambda_{n-1n}), \quad (4)$$

где суммирование ведется по всем возможным значениям индексов  $\lambda$ . Каждый член суммы представляет собой произведение интегралов по угловым и радиальным переменным. Интегралы по угловым переменным можно вычислить с помощью аппарата теории момента количества движения [13]. Они в сложных случаях выражаются через суммы, содержащие  $6j$ -символы Вигнера. В силу формулы (2), радиальные интегралы  $I_r$  распадаются на  $n!$  интегралов по подобластям. Каждая подобласть отвечает определенному упорядочиванию значений переменных  $r_i$ . Если изменить нумерацию переменных  $r_i$  и  $r_{ij}$  так, чтобы в данной подобласти переменной  $r_i$  с большим значением отвечал больший номер  $i$  ( $r_1 \leq r_2 \leq r_3 \leq \dots \leq r_n$ ), то радиальный множитель можно записать в виде

$$\sum_{j_{12}=0}^{(q_{12}+1)/2} \sum_{j_{13}=0}^{(q_{13}+1)/2} \dots \sum_{j_{n-1n}=0}^{(q_{n-1n}+1)/2} A_{q_{12}\lambda_{12}j_{12}} A_{q_{13}\lambda_{13}j_{13}} \dots A_{q_{n-1n}\lambda_{n-1n}j_{n-1n}} W(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n, p_1, p_2, \dots, p_n),$$

где  $p_i = \sum_{k=1}^{i-1} q_{ki} + \sum_{k=i+1}^n (2J_{ik} + \lambda_{ik}) - \sum_{k=1}^{i-1} (2J_{ki} + \lambda_{ki}) + q_i + 2$ .

Из анализа коэффициентов  $I_a$  следует, что все  $p_i$  при заданном  $j$  и заданном упорядочивании величин  $r_i$  имеют одинаковую четность. Таким образом, интеграл по подобласти представляется линейной комбинацией интегралов  $W_n(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n, p_1, p_2, \dots, p_n)$  с одинаковыми значениями параметров  $\alpha$ . Функции  $W$  определяются формулой

$$W_n(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n, m_1, m_2, \dots, m_n) = \int_0^{\infty} \exp(-\alpha_1 r_1) r_1^{m_1} dr_1 \int_{r_1}^{\infty} \exp(-\alpha_2 r_2) r_2^{m_2} dr_2 \dots \int_{r_{n-1}}^{\infty} \exp(-\alpha_n r_n) r_n^{m_n} dr_n.$$

Приближенное значение интеграла (1), полученное по формуле (4) при учете всех членов с  $\lambda \leq L$ , будем обозначать  $S_L$ . Введем также величину  $T_l = \Delta S_{l-1} = S_l - S_{l-1}$ .

**3. Ускорение сходимости.** При прямом применении формулы (4) для достижения желаемой точности требуется брать большое количество слагаемых  $T_l$ . Для уменьшения количества слагаемых применяется процесс экстраполяции по значениям  $l$ . В ряде работ [5, 7, 10] исследовалась эффективность различных методов экстраполяции. Среди них чаще всего используется метод Ричардсона и  $u$ -преобразование Левина.

Уточненное по методу Ричардсона значение суммы получается следующим образом. По значениям частичных сумм  $S_i$  с  $i = m, m+1, \dots, m+p$  строится интерполяционный полином от аргумента  $1/i$  и за улучшенное приближение к сумме принимают значение этого полинома в нуле. В  $u$ -преобразовании Левина предполагается, что остаточный член  $S - S_i$  выражается как произведение  $(i+\delta)T_i$  и многочлена от  $1/(i+\delta)$ , где  $\delta$  — некий параметр. Оба подхода приводят к простым формулам. Метод Левина очень часто оказывается намного эффективнее метода Ричардсона. Численный эксперимент показывает, что результаты, полученные в обсуждаемой задаче методом Левина, практически не зависят от  $\delta$ , поэтому обычно берут  $\delta = 0$ . Мы при расчете энергии основного состояния атома лития, результаты которого представлены в работе [14], использовали другой метод.

Этот метод представляет собой, как оказалось, некоторую модификацию метода, предложенного Дрейком и Яном [5], и основан на следующей идее. Члены суммы  $T_i$  убывают как  $i^{-q}$ , поэтому целесообразно применить полиномиальную интерполяцию к последовательности  $T_i i^q$ . В отличие от метода Дрейка, кроме того, вместо аргумента полиномов  $1/i$  используем аргумент  $1/(i+\delta)$ . Таким образом, как и в любом линейном методе, для уточненного значения суммы получим формулу вида  $S = \sum_{i=0}^{m+p} C_i T_i$ , где  $C_i = 1$  при  $i = 0, 1, \dots, m-1$ . При  $m \leq i \leq m+p$  для коэффициентов  $C_i$  получается формула

$$C_i = 1 + (i+\delta)^q \sum_{j=m+p+1}^{\infty} (j+\delta)^{-q} \prod_{k=m, k \neq i}^{m+p} \frac{(k-j)(i+\delta)}{(k-i)(j+\delta)}. \quad (5)$$

Для вычисления величин  $C_i$  выполняется суммирование по формуле (5) до  $j \leq j_{\max}$ , а суммы от  $j_{\max}+1$  до бесконечности выражаются через величины вида  $\sum_{j=j_{\max}+1}^{\infty} \frac{1}{(j+\delta)^k}$ . Последние величины с точностью до желаемой степени  $1/j_{\max}$  оцениваются через интегралы вида  $\int_{x=j_{\max}+1/2}^{\infty} (x+\delta)^{-J}$ . Такой способ вычисления мало чувствителен к ошибкам округления.

Для подбора параметров  $q$  и  $\delta$  вычисляем набор слагаемых  $t_i$  при  $i = 0, \dots, i_{\max}$ . Затем при некоем пробном  $\delta$ , например  $-1.1$ , подбираем  $q$ , минимизирующее невязку  $\sum_{j=m+p+1}^{i_{\max}} \left| (j+\delta)^{-q} P_{mp} \left( \frac{1}{j+\delta} \right) - T_j \right|$ , где  $P_{mp}$  — интерполяционный полином, построенный по  $p+1$  точкам  $\frac{1}{m+\delta}, \dots, \frac{1}{m+p+\delta}$  для функции, принимающей в точке  $\frac{1}{i+\delta}$  значение  $T_i(1+\delta)^q$ . Затем находим  $\delta$ , минимизирующее невязку. На практике брали  $m$  от 1 до 6,  $p$  — от 10 до 16 и  $i_{\max}$  — порядка 60 или более. При этом оказалось, что использование  $m$ , отличного от нуля, не дает заметных преимуществ. Оптимальное значение  $\delta$  выбиралось перебором значений на равномерной сетке с шагом 0.01, покрывающей отрезок  $[-4, 0]$ .

Функция, выражающая зависимость невязки от  $\delta$ , имеет много локальных минимумов, и при изменении параметра  $p$  глобальный минимум часто перемещается между ними. Оптимальное  $\delta$  может сильно меняться с изменением  $p$ . Кроме того, оптимальное  $\delta$  может значительно меняться и при изменении параметров  $q_i$ . Несмотря на это, значение  $\delta$ , подобранное для конкретного набора  $\alpha_i, q_i, q_{ij}$ , позволяет получить хорошие результаты для других значений  $\alpha_i, q_i$ . Обычно оптимальное  $\delta$  при оптимальном  $q$  лежит на отрезке  $[-2, 0]$ .

Сравнить аналитически эффективность предложенного метода и метода Левина довольно трудно. Однако сравнение легко выполнить экспериментально. Мы провели ряд экспериментов для сравнения нашего метода с другими методами на примере трехчастичных интегралов. В этом случае множитель  $z$  имеет вид

$$z(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2, \theta_3, \phi_3) = (2l_3 + 1)^{-1/2} \sum_{m_3=-l_3}^{l_3} \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} C_{l_1 l_2 m_1 m_3 - m_1}^{l_3 m_3} Y_{l_1 m_1}(\theta_1, \phi_1) Y_{l_2 m_3 - m_1}(\theta_2, \phi_2) Y_{l_3 m_3}^*(\theta_3, \phi_3),$$

а угловой множитель имеет вид

$$I_a(\lambda_{12}, \lambda_{13}, \lambda_{23}, l_1, l_2, l_3) = (-1)^{\lambda_{12} + \lambda_{13} + \lambda_{23}} (2l_3 + 1) (64\pi^3 (2l_1 + 1) (2l_2 + 1))^{1/2} [\lambda_{12} l_1 l_3] [\lambda_{13} l_2 l_3] [\lambda_{23} l_1 l_2] \begin{pmatrix} \lambda_{12} l_1 \lambda_{13} \\ l_3 \lambda_{23} l_2 \end{pmatrix},$$

где  $[l_1 l_2 l_3]$  —  $3j$ -символ Вигнера с нулевыми проекциями момента, а  $\begin{pmatrix} \lambda_{12} l_1 l_{13} \\ l_3 \lambda_{23} l_2 \end{pmatrix}$  —  $6j$ -символ Вигнера.

Таблица 1

Сравнение методов экстраполяции

$N$	$p$	$\delta_1$	$\delta_2$	$u$	$a$	$b$	$c$	$d$
1	10	-0.2		-11.0	-14.3	-12.9		
1	14	-0.81		-15.8	-19.9	-17.0		
1	20	-0.75		-20.7	-23.7	-22.9		
1	24	-0.21		-24.3	-27.9	-27.0		
1	28	-1.98		-22.1	$\infty$	-28.2		
2	10	-0.49	-0.78	-11.9	-13.1	-10.0	-14.8	-11.2
2	14	-0.82	-0.54	-16.1	-17.0	-14.5	-18.1	-15.9
2	20	-0.55	-0.29	-21.0	-22.3	-21.4	-23.9	-22.3
2	24	-0.40	-0.13	-24.8	-26.7	-25.1	-28.2	-26.4
2	28	-0.23	-0.47	-24.8	-29.3	-28.5	$\infty$	-30.2
3	10	-0.65	-0.98	-15.6	-15.5	-11.2	-17.6	-13.3
3	14	-0.7	-1.11	-17.9	-19.8	-15.7	-22.2	-18.2
3	20	-1.33	-1.42	-23.6	-25.7	-22.7	-29.0	-26.6
3	24	-1.40	-1.41	-27.5	-29.2	-28.4	$\infty$	-29.0
4	10	-1.88	-1.47	-21.2	-17.9	-12.7	-22.6	-16.4
4	14	-1.94	-1.34	-25.8	-23.2	-16.5	-27.9	-21.3
4	20	-1.47	-1.2	-31.0	-30.3	-22.5	-34.0	-28.8
4	24	-1.32	-1.12	-29.9	-33.5	-27.0	$\infty$	$-\infty$

В табл. 1 приведены результаты расчетов интегралов, значения которых даны в [7]. Все интегралы, как и в большинстве других работ, имеют угловую часть  $z = 1$  и отличаются от нашего случая  $l_1 = l_2 = l_3 = 0$  лишь нормировочным множителем  $(4\pi)^{3/2}$ . В столбцах  $u, a, b, c, d$  представлена точность значения интеграла, полученного разными методами:  $u$  — преобразование Левина,  $a$  — наш метод с  $q = (q_{12} + q_{13} + q_{23} + 11)/2$  и подобранным  $\delta_1$ ,  $b$  — наш метод с  $q = (q_{12} + q_{13} + q_{23} + 11)/2$  и  $\delta = 0$ ,  $c$  — наш метод с  $q = q_{12} + q_{13} + q_{23} + 7$  и подобранным  $\delta_2$ ,  $d$  — наш метод с  $q = q_{12} + q_{13} + q_{23} + 7$  и  $\delta = 0$ . В качестве точности берется число  $\log_{10}(|(E - R)/E|)$ , где  $R$  — вычисленное значение, а  $E$  — эталонное значение, которое считаем точным. В столбцах  $\delta_1$  и  $\delta_2$  приведены значения параметров  $\delta$ , с которыми рассчитаны числа из столбцов  $a, b$  и  $c, d$ . В табл. 1 мы полагаем точность эталонного значения бесконечной.

Таблица 2

Параметры  $I$ -интегралов

$N$	$q_{12}$	$q_{13}$	$q_{23}$	$q_1$	$q_2$	$q_3$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\epsilon$
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1.0	1.0	1.0	-29.1
2	1	-1	-1	1	2	3	2.0	2.0	2.0	-28.8
3	1	1	-1	1	2	3	2.7	2.9	0.6	-29.1
4	5	3	1	1	2	3	2.7	2.9	0.6	-29.1

В табл. 2 приведены параметры рассчитанных интегралов и точность взятого в табл. 1 эталонного значения, причем теперь за эталонное значение принимается результат из [7], приведенный с двадцатью девятью десятичными знаками. Числа из столбца  $b$  таблицы 1 в точности отвечают полученным по предписанию Дрейка при  $m = 0$ . Видно, что введение параметра  $\delta$  и использование лучшего параметра  $q$  заметно улучшают результат. Обращает на себя внимание тот факт, что определенное экспериментально лучшее значение показателя  $q$  вычисляется не по формуле  $(q_{12} + q_{13} + q_{23} + 11)/2$ , предложенной в большинстве работ (см, например, [2, 5]), а по формуле  $q_{12} + q_{13} + q_{23} + 7$ .

Эту оценку можно получить для конкретных  $q_{ij}$  и аналитически. Для этого рассмотрим слагаемое  $T_l$

с бóльшим значением  $l$ . Оно состоит из шести сумм вида

$$T_l = \frac{(4\pi)^{3/2}}{(2l+1)^2} \sum_{J_1=0}^{(q_{ij}+1)/2} \sum_{J_2=0}^{(q_{ik}+1)/2} \sum_{J_3=0}^{(q_{jk}+1)/2} A_{lq_{ij}J_1} A_{lq_{ik}J_2} A_{lq_{jk}J_3} \times \quad (6)$$

$$\times W_3(\alpha_i, \alpha_j, \alpha_k, q_i + 2l + 2(J_1 + J_2) + 2, q_j + 2(J_3 - J_1) + 2 + q_{ij}, q_k - 2l - 2(j_2 + j_3) + q_{ik} + q_{jk} + 2),$$

где набор индексов  $i, j, k$  пробегает все перестановки элементов 1, 2, 3. Входящие в (6) функции  $W_3(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, p_1, p_2, p_3)$  имеют такие значения аргументов  $p$ , что  $p_1 \gg p_1 + p_2 + p_3$ . Используя формулу (10), мы можем выписать разложения вида

$$W_3(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, p_1, p_2, p_3) = W_1(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3, p_1 + p_2 + p_3 + 2) \times$$

$$\times \left( \frac{1}{(p_1 + 1)(p_1 + p_2 + 2)} + \frac{c_1}{(p_1 + 1)(p_1 + p_2 + 2)(p_1 + p_2 + 3)} + \frac{c_2}{(p_1 + 1)(p_1 + 2)(p_1 + p_2 + 3)} + \dots \right),$$

где  $c_1 = \frac{(p_1 + p_2 + p_3 + 3)(\alpha_1 + \alpha_2)}{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}$  и  $c_2 = \frac{(p_1 + p_2 + p_3 + 3)\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}$ .

Взяв нужное количество членов разложения и формулы для коэффициентов  $A_{q\lambda j}$  с конкретными  $q_{ij}$  и выполнив подстановку  $x = 1/l$ , попытаемся преобразовать результат к виду  $x^q N/D$ , где  $N$  и  $D$  — многочлены со свободным членом. Для всех  $q_{ij}$  от  $-1$  до  $7$  был получен результат  $q = q_{12} + q_{13} + q_{23} + 7$ . Более высокие значения  $q_{ij}$  не интересны.

Параметр  $q$  для четырехчастичных интегралов ведет себя менее понятно. Если все шесть  $q_{ij}$  равны  $-1$ , имеем  $q = -4$ . Такое же значение имеет этот параметр, если два или три  $q_{ij}$  равны единице, а остальные —  $-1$ . Если четыре параметра  $q_{ij}$  равны единице и два равны  $-1$ , то  $q = 6$ . Если пять  $q_{ij}$  равны единице и один равен  $-1$ , то  $q = 8$ . Если все шесть  $q_{ij}$  равны единице, то  $q = 10$ .

Другой эксперимент по сравнению нашего метода экстраполяции с методом Левина был проведен на вычислении интегралов с одним из параметров  $q$ , равным  $-2$ , по методу из работы [10]. Вычисления, как и в [10], проводились с использованием шестнадцатибайтовых вещественных чисел. Отличие от [10] состоит в том, что для вычисления коэффициентов разложения полиномов Гегенбауэра по полиномам Лежандра не использовался счет с сверхвысокой точностью по приведенным в [10] формулам, а применялись квадратуры Гаусса. Параметры этих квадратур выражались через собственные векторы и значения матрицы оператора умножения на  $x$  в базисе полиномов Лежандра. Наш метод с  $q = -2$  и  $\delta = 0$  дал результаты несколько лучшие, чем метод Левина.

Преимуществом предлагаемого метода экстраполяции является линейность. Это свойство позволяет заранее вычислить коэффициенты при величинах  $W$  и не накапливать слагаемые  $T$ , что уменьшает количество операций и упрощает алгоритм. То, что скорость убывания слагаемых  $T_l$  определяется в основном параметрами  $q_{ij}$ , позволяет экспериментально выбрать необходимое число слагаемых  $T$ , обеспечивающее заданную точность. В свою очередь, это позволяет заранее знать набор значений параметров  $p_i$  функций  $W$ .

**4. Вычисление функций  $W$ .** Наибольшую долю времени вычислений требуют величины  $W$ . Параметры  $p_i$  величин  $W$  могут быть положительными и отрицательными. При расчете трехэлектронных систем отрицательным может быть только  $p_3$ , а при расчете четырехчастичных или многочастичных систем с учетом четырехчастичных возбуждений самыми сложными будут  $W$  с  $n = 4$  и отрицательными  $p_3$  и  $p_4$ . При расчете большого атома с учетом четырехчастичных возбуждений нужны  $W$  с  $n = 5$  и  $n = 6$ , но с положительными индексами. Вычисление величин  $W$  описано в работах [1, 2, 4–6, 11]. В основном рассмотрен случай  $n = 3$  и  $n = 4$ . Для вычислений обычно используются бесконечные ряды и реже аналитические формулы. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

**5. Рекуррентные формулы для величин  $W$ .** Применяя интегрирование по частям к интегралу по переменной  $r_i$ , получим

$$W_n(\dots, \alpha_i, \dots, p_i + 1, \dots) = \frac{(p_i + 1)}{\alpha_i} W_n(\dots, \alpha_i, \dots, p_i, \dots) +$$

$$+ \frac{W_{n-1}(\dots, \alpha_{i-1} + \alpha_i, \dots, p_{i-1} + p_i + 1, \dots) - W_{n-1}(\dots, \alpha_i + \alpha_{i+1}, \dots, p_i + p_{i+1} + 1, \dots)}{\alpha_i}. \quad (7)$$

Величины, содержащие параметры с номерами  $0$  или  $n + 1$ , следует считать равными нулю.

Формула (7) в принципе позволяет вычислить величины  $W$ , если вычислены некоторые базовые значения. Например, вычислив  $W_1(\alpha_1, 0) = 1/\alpha_1$ , можно вычислить все  $W$  с неотрицательными значениями параметров  $p_i$ , причем вычисления будут численно устойчивы. Вычислив  $W_2(\alpha_1, \alpha_2, 0, -1)$  и

$W_3(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, 0, -1, -1)$ , можно за конечное число шагов точно вычислить все  $W$  с одним и двумя отрицательными индексами. Однако вычислительный процесс в этом случае часто бывает неустойчивым. Это легко понять на примере интеграла  $W_2(\alpha_1, \alpha_2, p_1, p_2)$ . Начиная с базового значения  $W_2(\alpha_1, \alpha_2, 0, -1)$  и повышая значение первого индекса, получим  $W_2(\alpha_1, \alpha_2, p_1, -1)$ , а затем, понижая второй индекс и используя обращение формулы (7), получим искомый результат. Этот процесс является решением неоднородного уравнения в конечных разностях первого порядка. Однако соответствующее однородное уравнение имеет частное решение вида  $\widetilde{W} = \frac{C p_1! \alpha_2^{p_2}}{|p_2|! \alpha_1^{p_1}}$  и искомое значение  $W$ , не большее чем  $\frac{(p_1 + p_2 + 1)!}{(\alpha_1 + \alpha_2)^{p_1 + p_2 + 1}} \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\alpha_2}$ .

Очевидно, что отношение  $\widetilde{W}/W$  может быть очень большим, и тогда малая ошибка в представлении чисел приводит к большой ошибке в вычисленном значении. В работе [12] приведены якобы численно устойчивые точные формулы для  $W_2(\alpha_1, \alpha_2, m, -1)$  и  $W_3(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, m, g, -1)$ , но первая формула, являющаяся базовой для второй, содержит множитель, являющийся разностью между  $\log(1 - \theta)$ , где  $\theta = \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2}$ , и  $(m + 1)$ -членным разложением Тейлора по параметру  $\theta$  этой функции. Значит, при малых  $\theta$  результат примерно в  $\frac{\theta^m}{m(1 - \theta)}$  раз меньше слагаемых и процесс его вычисления не является численно устойчивым.

Единственным благоприятным случаем для применения точных формул является случай  $\alpha_1 \gg \alpha_2 \gg \alpha_3$ .

В силу сказанного, в большинстве работ предлагается вместо точных формул использовать бесконечные ряды. Эти ряды получаются просто. Используя (7) и выражая  $W$  в правой части через  $W$  в левой, приходим к равенству

$$W_n(\dots, \alpha_i, \dots, p_i, \dots) = \frac{\alpha_i}{p_i + 1} W_n(\dots, \alpha_i, \dots, p_i + 1, \dots) + \frac{W_{n-1}(\dots, \alpha_i + \alpha_{i+1}, \dots, p_i + p_{i+1} + 1, \dots) - W_{n-1}(\dots, \alpha_{i-1} + \alpha_i, \dots, p_{i-1} + p_i + 1, \dots)}{p_i + 1}. \quad (8)$$

Применяя это равенство при  $i = 1$ , запишем

$$W_n(\dots, \alpha_1, \dots, p_1, \dots) = \frac{\alpha_1}{p_1 + 1} W_n(\dots, \alpha_1, \dots, \alpha_n, p_1 + 1, \dots, p_n) + \frac{W_{n-1}(\dots, \alpha_1 + \alpha_2, \dots, p_1 + p_2 + 1, \dots)}{p_1 + 1}. \quad (9)$$

Применяя (9) рекурсивно, получим

$$W_n(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n, p_1, p_2, \dots, p_n) = p_1! \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\alpha_1^i}{(p_1 + i + 1)!} W_{n-1}(\alpha_1 + \alpha_2, \dots, \alpha_n, p_1 + p_2 + i + 1, \dots, p_n). \quad (10)$$

По этой формуле, используя  $W_1(\alpha, p) = \frac{p!}{\alpha^{p+1}}$  и (9), можно вычислить  $W_2, \dots, W_n$  за  $\sum_{k=1}^n M_k$  шагов, где  $M_k$  — максимальное значение индексов  $i_k$ , нужное для получения результатов с заданной точностью. Однако такой подход неудобен, так как промежуточные величины  $W$  могут иметь большие значения, а кроме того, требуется заранее знать значения  $M_k$ , которые нельзя достаточно легко оценить.

Последовательно выражая  $W_i$  через  $W_{i-1}$ , получим формулу

$$W_n(\alpha_1, \dots, \alpha_n, p_1, \dots, p_n) = p_1! \sum_{i_1=0}^{\infty} \frac{\alpha_1^{i_1} (P_2 + i_1 + 1)!}{(p_1 + i_1 + 1)!} \sum_{i_2=0}^{\infty} \frac{B_2^{i_2} (P_3 + I_2 + 2)!}{(P_2 + I_2 + 2)!} \dots \sum_{i_{n-1}=0}^{\infty} \frac{B_{n-1}^{i_{n-1}} (P_n + I_{n-1} + n - 1)!}{B_n^{P_n + I_{n-1} + n}}, \quad (11)$$

где  $B_k = \sum_{j=1}^k \alpha_j$ ,  $P_k = \sum_{j=1}^k p_j$ ,  $I_k = \sum_{j=1}^k i_j$ . Введя обозначения

$$t_{ki} = (P_k + k - 1)! (P_{k+1} + k + i)! ((P_k + k + i)! (P_{k+1} + k)!)^{-1} y_k^i, \quad S_{kj} = \sum_{i=0}^j t_{ki} S_{k-1i}, \quad S_{0i} = 1,$$

изменим порядок суммирования и преобразуем (11) к виду

$$\begin{aligned} W_n(\alpha_1, \dots, \alpha_n, p_1, \dots, p_n) &= p_1! \sum_{I_{n-1}=0}^{\infty} \frac{(P_n + I_{n-1} + n - 1)!}{(P_{n-1} + I_{n-1} + n - 1)!} \times \\ &\quad \times \sum_{I_{n-2}=0}^{I_{n-1}} \frac{x_{n-1}^{I_{n-1}-I_{n-2}} (P_{n-2} + I_{n-2} + n - 2)!}{(P_{n-2} + I_{n-2} + n - 2)!} \dots \times \\ &\quad \times \sum_{i_1=0}^{I_2} \frac{(P_2 + i_1 + 1)!}{(p_1 + i_1 + 1)!} x_2^{I_2-i_1} x_1^{i_1} = \\ &= \frac{(P_n + n - 1)!}{B_n^{P_n+n}} \sum_{I_{n-1}=0}^{\infty} t_{n-1 I_{n-1}} \sum_{I_{n-2}=0}^{I_{n-1}} t_{n-2 I_{n-2}} \dots \sum_{i_1=0}^{I_2} t_{1 i_1} = \frac{(P_n + n - 1)!}{B_n^{P_n+n}} S_{n-1}, \end{aligned}$$

где  $x_j = B_j/B_n$ . Вычисления по формуле (11) легко сводятся к одномерной сумме. Искомая величина представляется в виде  $W_n(\alpha_1, \dots, \alpha_n, p_1, \dots, p_n) = \frac{(p_n + n - 1)!}{B_n^{P_n+n}} S_{n-1M}$ , где  $M$  — число слагаемых, нужное для достижения заданной точности. Величины  $t_{ki}$  и  $S_{ki}$  удовлетворяют соотношениям

$$t_{k0} = \frac{1}{P_k + k}, \quad t_{ki} = \frac{t_{ki-1}(P_{k+1} + k + i)}{P_k + k + i} y_k, \quad S_{1i} = S_{1i-1} + t_{1i}, \quad S_{ki} = S_{ki-1} + t_{ki} S_{k-1i}, \quad (12)$$

где  $y_k = B_k/B_{k+1}$ . Применяя соотношения (12), легко вычислить искомый результат в виде суммы  $S_{n-1}$ . Процесс продолжается до тех пор, пока  $S_{n-1M-1} \neq S_{n-1M}$ . Таким образом, нет необходимости заранее оценивать  $M$ . Подобная схема для случая  $n = 3$  описана в [2].

Мы сравнили схему (12) с наиболее новой схемой, предложенной Фроловым [6, 11] для вычисления величин  $W_3$ . Эту схему легко получить, если применить формулу (10) при  $n = 3$ ; сделав подстановку

$$W_2(a, b, k, l) = W_1(a + b, k + l + 1) F(k + l + 2, k + 2, a/(a + b))/(k + 1) \quad (13)$$

и обозначив  $(k)_n = \frac{(k+n)!}{k!}$ , получим

$$\begin{aligned} W_3(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, p_1, p_2, p_3) &= \\ &= W_1(B_3, P_3 + 2) \sum_{i=0}^{\infty} x_1^i \frac{(P_3 + 2)_i}{(p_1 + 1)_{(i+1)}(P_2 + 2 + i)} F(P_3 + 3 + i, P_2 + 3 + i, x_2). \end{aligned} \quad (14)$$

Для величин  $F$ , используя (7) при  $n = 2$  и (13), получим  $F(k + 1, l + 1, z) = \frac{k}{lz} F(k, l, z)$ . Вычисление величин  $F$  происходит с большим накоплением ошибок. Однако если учесть коэффициент при этих величинах, то можно заметить, что накопление ошибок при вычислении  $W_3$  характеризуется величиной

$$v = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(p_1 + p_2 + 2)_{(n)}}{(p_1 + 2)_{(n)}} z^n = F(p_1 + p_2 + 2, p_1 + 2, z) = \frac{W_2(\alpha_1, \alpha_2, p_1, p_2)(p_1 + 1)}{W_1(\alpha_1 + \alpha_2, p_1 + p_2 + 1)}. \quad (15)$$

Фактически метод Фролова эквивалентен тому, что величина  $W_3$  вычисляется по формуле (10), а входящие в нее величины  $W_2$  вычисляются по неустойчивой формуле (7). Подстановка (13) позволяет избежать работы со слишком большими числами. Используя замену

$$W_k(\alpha_1, \dots, \alpha_k, p_1, \dots, p_k) = W_1(B_k, P_k + k - 1) F_k(p_1, \dots, p_n, x_1, \dots, x_{k-1}), \quad (16)$$

можно построить обобщение метода Фролова на случай  $n > 3$ .

Результаты сравнения нашего метода с методом Фролова приведены в табл. 3. В первых шести столбцах представлены параметры интеграла  $W_3$ . В столбце  $v$  — значение выражения (15). В столбцах  $\epsilon_f$  и  $\epsilon_m$  — относительные ошибки, полученные при расчете методом Фролова и нашим методом. Столбцы  $t_f$  и  $t_m$  содержат время вычисления интеграла методом Фролова и нашим методом в единицах 100 тактов процессора Pentium-4. Вычисления велись по программе на Фортране, в которой была выполнена оптимизация на уровне исходного текста. Использовался компилятор фирмы INTEL с генерацией кода для вещественной арифметики в режиме SSE2.

Таблица 3

Сравнение методов расчета функций  $W_3$

$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$p_1$	$p_2$	$p_3$	$v$	$\epsilon_f$	$\epsilon_m$	$t_f$	$t_m$
2	1	1	3	1	-1	2.2	$3.7 \times 10^{-16}$	$1.5 \times 10^{-15}$	48	25
12	1	1	34	-11	-1	2.9	$3.6 \times 10^{-15}$	$1.6 \times 10^{-15}$	142	72
2	11	1	34	-11	-1	1.1	$3.6 \times 10^{-15}$	$6.1 \times 10^{-16}$	124	72
12	1	1	34	11	-1	$2.9 \times 10^4$	$5.9 \times 10^{-13}$	$5.1 \times 10^{-16}$	193	86
12	1	1	34	11	-5	$2.9 \times 10^4$	$1.1 \times 10^{-12}$	$7.2 \times 10^{-16}$	155	71
10	1	1	23	4	-10	69	$4.5 \times 10^{-15}$	$2.5 \times 10^{-15}$	80	38
10	1	1	13	10	-10	$5.5 \times 10^5$	$1.7 \times 10^{-11}$	$2.0 \times 10^{-15}$	108	44
10	1	1	9	14	-5	$5.5 \times 10^9$	$1.4 \times 10^{-9}$	$8.2 \times 10^{-15}$	153	67
10	1	1	9	14	-10	$5.5 \times 10^9$	$1.6 \times 10^{-8}$	$1.6 \times 10^{-15}$	141	55

Из этой таблицы видно, что метод Фролова по сравнению с нашим методом дает менее точные результаты и не выигрывает по времени счета. Аналог этого метода для вычисления  $W_4$  показал аналогичные результаты. Однако метод Фролова может дать небольшую экономию во времени счета в случае, когда используются программным способом реализованные арифметические действия с числами повышенной точности.

Процесс вычислений с помощью (12) устойчив, так как результат получается как сумма положительных членов. Однако во многих случаях требуется большое количество слагаемых, а поэтому вычисление величин  $W$  занимает подавляющую часть времени расчета.

Нам удалось значительно сократить время, требуемое для расчета величин  $W$ , за счет использования рекуррентных формул для этих величин. Опишем наш метод. Для вычисления интеграла  $I$  требуется набор из  $n!$  массивов  $W$  с одинаковыми  $\alpha$  и разными  $p_i$ , причем сумма значений  $p_i$  у всех элементов массива одинакова. Значит, элемент массива можно получить из некоего другого элемента, увеличив какой-либо параметр  $p_i$  на единицу и уменьшая другой  $p_j$  на единицу. Используя формулы (7) и (8), мы получим формулу, позволяющую вычислять элементы массива, зная какой-либо базовый элемент и массив величин  $W_{n-1}$  — интегралов меньшей кратности:

$$\begin{aligned}
 W_n(\dots, \alpha_i, \dots, \alpha_j, \dots, p_i, \dots, p_j, \dots) &= \frac{\alpha_i p_j}{(p_i + 1) \alpha_j} W_n(\dots, \alpha_i, \dots, \alpha_j, \dots, p_i + 1, \dots, p_j - 1, \dots) + \\
 &+ \frac{\alpha_i}{\alpha_j (p_i + 1)} (W_{n-1}(\dots, \alpha_i, \dots, \alpha_j + \alpha_{j-1}, \dots, p_i + 1, \dots, p_j + p_{j-1}, \dots) - \\
 &- W_{n-1}(\dots, \alpha_i, \dots, \alpha_j + \alpha_{j+1}, \dots, p_i + 1, \dots, p_j + p_{j+1}, \dots)) + \\
 &+ \frac{1}{p_i + 1} (W_{n-1}(\dots, \alpha_i + \alpha_{i+1}, \dots, \alpha_j, \dots, p_i + p_{i+1} + 1, \dots, p_j, \dots) - \\
 &- W_{n-1}(\dots, \alpha_i + \alpha_{i-1}, \dots, \alpha_j, \dots, p_i + p_{i-1} + 1, \dots, p_j, \dots)).
 \end{aligned}
 \tag{17}$$

**6. Некоторые детали алгоритма.** Однако, применяя формулу (17), можно получить быстрый рост вычислительных ошибок. Для уменьшения ошибок будем применять формулу (17) только так, чтобы коэффициент при  $W_n$  в правой части был меньше некоторого заданного числа. Обычно в качестве такого числа брали единицу. Это ограничение определяет следующий порядок вычисления  $W$ . Разделим массив  $W_n$  на отрезки. В отрезок объединяются интегралы с фиксированным набором параметров  $p_2, \dots, p_{n-1}$ . Внутри отрезка интегралы различаются значением параметра  $p_1$  и зависящего от него  $p_n$ . Найдем на отрезке базовые элементы, через которые будем выражать остальные элементы отрезка. Если  $\frac{p_{ni} \alpha_1}{(p_{1i} + 1) \alpha_n} < 1$ , где  $p_{ji}$  — параметр  $p_j$   $i$ -го элемента отрезка, то надо выражать элементы с меньшим  $p_{1i}$  через элементы с большим  $p_{1i}$ , и наоборот. Таким образом определяется направление движения по отрезку. При этом возможны следующие ситуации:

- 1) коэффициент на всем отрезке меньше единицы (выбранной константы  $C$ ); при этом базовым элементом будет элемент с максимальным  $p_1$ , т.е. самый правый;
- 2) коэффициент на всем отрезке больше единицы; при этом базовым элементом будет элемент с минимальным  $p_1$ , т.е. самый левый;



3) коэффициент на всем отрезке возрастает с ростом индекса, причем в начале он меньше единицы, а затем больше единицы; в этом случае элемент, на котором коэффициент ближе к единице, является базовым;

4) коэффициент убывает, причем в начале отрезка он больше единицы, а в конце — меньше; в этом случае два крайних элемента базовые и элемент, на котором коэффициент ближе всего к единице, делит отрезок на два подотрезка, имеющие свои базовые элементы.

Теперь для каждого базового элемента отрезков попытаемся найти элемент в другом отрезке, через который можно выразить базовый элемент. Таким образом из отрезков строится дерево. При этом найдутся элементы, которые нельзя при соблюдении ограничений выразить через другие элементы массива. Такие элементы, являющиеся корневыми в дереве, придется вычислять с помощью соотношений (12). Рассмотренная схема вычислений удобна, если в набор величин  $W$  входят интегралы с параметрами  $p_i$ , которые пробегает набор значений с шагом 1. Однако для интеграла  $I_n$  требуются только такие  $W_n$ , что индексы  $p_i$  с заданным  $i$  имеют одинаковую четность, т.е. пробегает набор значений с шагом 2. Работая внутри отрезка, мы вынуждены вычислять примерно столько же лишних интегралов, сколько нужных. Для вычисления базового элемента отрезка через элемент родительского отрезка придется применить соотношение (17) дважды. При вычислении интегралов меньшей кратности, нужных для применения (17), можно без существенного ущерба для времени счета полагать, что параметры  $p_i$  пробегает набор значений с шагом 1.

Алгоритм построения дерева выглядит так. Для каждого базового элемента каждого отрезка ищем родительский элемент. Для этого для всех пар индексов  $1 < i, j < n$  вычисляем показатели  $p'_i$  и  $p'_j$ , которые получаются из показателей базового элемента по формулам  $p'_i = p_i + 1$  и  $p'_j = p_j - 1$ , или, если массив  $W$  состоит из элементов, в которых все  $p_i$  с заданным  $i$  имеют одинаковую четность, то применяются формулы  $p'_i = p_i + 2$  и  $p'_j = p_j - 2$ . Здесь  $p_i, p_j$  — показатели степени базового элемента. Проверяем, что этот элемент принадлежит какому-либо отрезку, причем базовый элемент этого отрезка не помечен в дереве как выражаемый через элемент исходного отрезка. Далее проверяем модуль коэффициента в выражении базового элемента через родительский, т.е.  $\frac{\alpha_i p_j}{\alpha_j (p_i + 1)}$  или  $\frac{\alpha_i^2 p_j (p_j - 1)}{\alpha_j^2 (p_i + 1)(p_i + 2)}$ . Если эта величина меньше единицы, то родительский элемент найден и работа с данным базовым элементом заканчивается, иначе испытываем другую пару индексов  $i, j$ . Целесообразно следующей проверяемой парой считать пару  $j, i$ . Вычисления с помощью построенного дерева характерны тем, что абсолютная величина части ошибки, связанной с решением однородного разностного уравнения, убывает. Если  $i > j$  и порядок вычислений идет в сторону понижения значения  $p_i$ , то и относительная ошибка убывает. Однако если вычисления идут в обратном порядке, то из-за убывания значений  $W$  уменьшение относительной ошибки не гарантировано.

Мы рассмотрели случай, при котором  $P_n$  для всех величин  $W_n$  одинаковы. Однако при вычислении матричных элементов оператора Лапласа возникают массивы интегралов  $W_n$ , отличающиеся только параметрами  $p$ . Набор значений параметров  $p$  элементов таких массивов можно получить из параметров элементов некоторого исходного массива, вычитая из какого-либо параметра  $p_i$  единицу или двойку. Таким образом, элементы всех таких массивов можно получить, взяв какой-либо массив за исходный и применив не более чем два раза ко всем его элементам формулу (7) или ее обращение. Для уменьшения ошибок округления можно по аналогии с описанной ранее процедурой определить порядок вычисления элементов массивов, при этом при переходе между элементами с разными  $P_n$  будем считать, что переход хороший, если коэффициент перехода между величинами  $F_n$  из (16) меньше единицы. Этот коэффициент равен  $\frac{\alpha_i (P_n + n - 1)}{B_n p_i}$  при переходе от  $p_i$  к  $p_i - 1$  и обратной величине при переходе от  $p_i - 1$  к  $p_i$ .

**7. Численные результаты.** В упрощенном виде наш алгоритм был успешно использован для расчетов энергии основного состояния атома лития, результаты которых приведены в работе [14].

Для проверки предлагаемого алгоритма был выполнен ряд численных экспериментов. Были вычислены массивы  $W_4$ , необходимые для расчета четырехчастичных интегралов. Вычисления проводились в восьмибайтовой арифметике с использованием (17) и по формулам (12). Для разнообразных комбинаций значений параметров наблюдалось совпадение результатов, полученных двумя методами с относительной ошибкой, не превосходящей  $10^{-12}$ .

Полное представление о точности предлагаемого алгоритма дают результаты расчетов, помещенные в табл. 4. Вычисления проводились для набора интегралов  $I(1, \alpha_2, \alpha_3, q_{12}, q_{13}, q_{23}, p_1, p_2, p_3, l_1, l_2, l_3)$ , где  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  пробегали набор значений  $i/13$  ( $i = 1, \dots, 13$ ) при фиксированных остальных параметрах.

Величины  $m_{12}, m_{13}, m_{14}$  — это количество не равных нулю членов ряда  $T_l$ , которое надо учесть для

Таблица 4

Сравнение методов экстраполяции и вычислений  $W$ -функций

$q_{12}$	$q_{13}$	$q_{23}$	$l_1$	$l_2$	$l_3$	$q_1$	$q_2$	$q_3$	$n_{12}$	$n_{13}$	$n_{14}$	$m_{12}$	$m_{13}$	$m_{14}$	$\delta$
-1	1	3	2	2	0	1	11	3	7	10	8	6	9	-	-1.6
-1	1	3	2	2	0	1	11	3	7	10	8	6	9	-	-1.6
1	1	1	0	0	0	1	11	11	7	8	-	7	8	9	-1.6
1	1	1	2	2	2	1	11	11	8	9	-	9	10	11	-1.6
3	1	1	0	0	0	1	11	11	6	7	-	6	7	7	-1.6
3	1	1	0	0	0	3	3	3	8	8	9	7	7	8	-1.6
3	1	1	0	0	0	1	5	5	7	8	9	6	7	8	-1.6
3	1	1	2	2	2	1	5	5	10	11	12	9	10	11	-2.32
3	1	1	2	2	2	1	5	5	9	10	11	9	10	11	-1.6
3	1	1	4	4	4	1	5	5	13	14	-	15	16	-	-2.32
3	1	1	4	4	4	1	5	5	14	15	-	15	16	-	-1.6
1	1	1	2	2	2	3	4	4	10	11	12	11	12	-	-1.6
1	1	-1	2	2	2	3	4	4	12	13	14	13	-	-	-1.6
1	1	-1	0	0	0	3	4	4	10	11	12	9	10	-	-1.6
-1	-1	1	0	0	0	3	3	3	10	11	12	11	-	-	-0.5
-1	-1	1	2	2	2	3	3	3	14	14	16	-	-	-	-1.1

получения всех интегралов набора с относительной точностью  $10^{-12}$ ,  $10^{-13}$ ,  $10^{-14}$  соответственно. При этом функции  $W$  вычисляются с использованием (17) и экстраполяция проводится модифицированным методом Дрейка. Параметры  $n_{12}$ ,  $n_{13}$ ,  $n_{14}$  определяются аналогично, но вычисление  $W$  происходит по (12), а экстраполяция делается с помощью  $u$ -преобразования Левина.

За точное значение принималось значение, полученное по схеме Левина при  $l_{\max} = 25$ . Вычисление этого значения проводилось с увеличенной точностью (вещественное число представлялось шестнадцатью байтами). Вычисление остальных величин велось с восьмибайтовыми вещественными числами.

Некоторые результаты эксперимента приведены в табл. 4. Знаком “-” отмечен случай, когда заданная точность не достигается при использовании восьмибайтовой арифметики. Из табл. 4 видно, что количество слагаемых, которые надо учесть для получения заданной точности предлагаемым методом и методом Левина, отличается не более чем на единицу, причем отмечены случаи, когда методом Левина не удается получить результат с заданной точностью, а нашим методом удается. Результаты, полученные с помощью более быстрого алгоритма, вычисляющего массив величин  $W_3$  по формулам (17), практически не уступают по точности результатам, полученным с помощью вычисления всех  $W_3$  с использованием бесконечного ряда по формулам (12).

Еще заметим, что для случая  $n = 3$  известен подход, позволяющий получить аналитические выражения для величин (1) [15–17]. Однако ввиду очень большой его сложности, работ, использующих этот подход, мало. Число операций при расчете по этим формулам очень быстро растет с ростом параметров  $q_i$  и  $q_{ij}$ . В то же время, в использованном нами традиционном подходе число операций растет не быстрее чем линейно с ростом значений параметров  $q_{ij}$  и почти не зависит от параметров  $q_i$ . Поэтому можно надеяться, что даже в случае  $n = 3$  наш метод требует количества операций того же порядка, что и метод, основанный на точных формулах. При  $n > 3$  аналитических формул для изучаемых интегралов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. James A.M., Coolidge A.S. On the ground state of lithium // Phys. Rev. 1936. **49**. 688–695.
2. Ohrn Y., Nordling J. Calculation of some atomic integrals // J. Chem. Phys. 1963. **39**. 1864–1871.
3. Larson S. Calculation of  $^2S$  state of lithium atom using wavefunctions of Hylleraas type // Phys. Rev. 1968. **169**. 49–54.
4. Berk A., Bhatia A.K., Jumker B.R., Temkin A. Projection operator calculation of lowest e-He resonance // Phys. Rev. 1986. **A 34**. 4591–4597.
5. Drake G.W.F., Yan Z.C. Asymptotic-expansion method for evaluation of correlated three-electron integrals // Phys. Rev. 1995. **A 52**, N 5. 3681–3685.

6. *Frolov A.M., Smith V.H.* Exact finite series for few-body auxiliary functions // Int. Journal Quantum Chem. 1997. **62**, N 1. 269–278.
7. *Pelzl P.J., King F.W.* Convergence acceleration approach for the high-precision evaluation of three-electron correlated integrals // Phys. Rev. 1998. **E57**, N 6. 7268–7273.
8. *King F.W.* Analysis of some integrals arising in three-electron problem // Phys. Rev. 1991. **A44**. 7108–7133.
9. *Pelzl P.J., Smethells G.J., King F.W.* Improvements of the application of convergence accelerators for evaluation of some three-electron atomic integrals // Phys. Rev. 2002. **E65**. 036707-1–036718-11.
10. *Forras I., King F.W.* Evaluation of some atomic three-electron problem using convergence accelerators // Phys. Rev. 1994. **A49**. 1637–1645.
11. *Frolov A.M., Balley D.H.* Highly accurate evaluation of few-body auxiliary functions and four-body integrals // J. Phys. B. 2003. **36**. 1857–1867.
12. *McKoy V.* Calculation of atomic integrals containing  $r_{12}, r_{13}, r_{23}$  // J. Chem. Phys. 1965. **42**. 2959.
13. *Юцис А.П., Левинсон И.Б., Ваназас В.В.* Математический аппарат теории момента количества движения. Вильнюс: Гос. изд-во политической и научной литературы, 1960.
14. *Smolenskii E.A., Aristov P.A., Ishchenko S.Ya., Maximoff S.N.* Role of wavefunction nodal surfaces in interpretation of Pauli principle // J. Chem. in Computer Sci. 1996. **36**, N 5. 402–408.
15. *Harris F.E.* Analytic evaluation of three-electron atomic integrals with Slater wave functions // Phys. Rev. 1997. **A55**. 1820–1831.
16. *Fromm D.N., Hill R.N.* Analytic evaluation of three-electron integrals. 1987. **36**. 1013–1044.
17. *Remeddi E.* Analytic value of the atomic three-electron correlated integral with Slater wave functions // Phys. Rev. 1991. **A44**. 5492–5502.

Поступила в редакцию  
12.01.2006

---