

УДК 539.186+541.27

А.В. ГЛУШКОВ, А.В. МАЛИНОВСКИЙ, В.А. ЕФИМОВ, А.Ф. КИВГАНОВ, В.Н. ХОХЛОВ  
Л.А. ВИТАВЕЦКАЯ Г.А. БОРОВСКАЯ**РАСЧЕТ ДИМЕРОВ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ  
МОДЕЛЬНОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ**

На основе псевдопотенциального подхода в рамках модельной формально точной теории возмущений типа Рэлея — Шредингера с затравочным потенциалом нулевого приближения рассмотрена задача расчета некоторых щелочных двухатомных молекул в гомо- и гетероядерных вариантах КМ ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ). В качестве потенциала нулевого приближения используется локальный модельный потенциал типа Геллмана. Приведены результаты расчета энергетических параметров, в частности энергий диссоциации; часть результатов получена впервые. Расчет продемонстрировал принципиально важную роль в достижении приемлемой точности двух основных эффектов второго порядка теории возмущений: эффекта поляризационного взаимодействия валентных частиц через остов и взаимного экранирования их друг другом.

**ВВЕДЕНИЕ**

Расчет энергетических характеристик двухатомных молекул по-прежнему относится к числу актуальных задач, что обусловлено важностью соответствующей информации для ряда физико-химических приложений (см. [1 — 15]). В современных расчетах молекул широкое распространение получили полуэмпирические и неэмпирические псевдопотенциальные теории (ПП), что в первую очередь обусловлено эффективностью и простотой учета влияния электронов внутренних оболочек молекул при явном описании системы в валентном приближении (см., например, [1 — 12]).

Обычно используются два типа этих теорий. В основе первого из них — метода модельных ПП — лежит использование полуэмпирических, имитирующих ПП приближения замороженного остова, модельных ПП с параметрами, выбираемыми из условия воспроизведения экспериментальных данных. Эти ПП интенсивно использовались в расчетах параметров двухатомных молекул благодаря достаточно простому математическому виду и приемлемой точности расчета энергетических свойств, например энергии ридберговских уровней для ряда молекул и т.д. В то же время применение этого эффективного метода при отсутствии для молекул надежных экспериментальных данных проблематично, что сильно ограничивает область его использования. Применение другого типа ПП теорий, основная особенность которого — отсутствие требования ортогональности валентных орбиталей к заданному набору остовных, по существу сводится к чисто теоретическому преобразованию исходных уравнений для валентных электронов, т.е. фактически к переходу к приближению замороженного остова. Это означает отсутствие учета в формальных ПП уравнениях важнейших корреляционных эффектов типа поляри-

зации остова, энергетической зависимости межчастичного взаимодействия. Перспективным представляется учет обменно-поляризационных эффектов в теории функционала плотности с использованием одночастичных обменно-поляризационных ПП.

В ряде работ (см. [12 — 14]) эффекты обмена и корреляции учитывались путем дополнения модельного ПП потенциалами, зависящими от дипольной  $ad$ , квадрупольной  $aq$  поляризуемости остова. Одним из недостатков этого метода является необходимость предварительного определения  $ad$ ,  $aq$  (точность их расчета, как правило, невелика) и неполны учет важнейших обменно-корреляционных эффектов. Многочисленный опыт применения модельных ПП в молекулярных расчетах показал тем не менее, что эти методы иногда с достаточно высокой точностью способны воспроизводить результаты корректных *ab initio* полных многоэлектронных расчетов, в частности, если речь идет о молекулах, содержащих атомы первых двух периодов периодической таблицы и переходных металлов [4 — 11]. Сравнение результатов ПП расчетов с лучшими расчетами методом конфигурационного взаимодействия показывает, что ПП дают в среднем ошибку в вычислении эффектов электронной корреляции  $\sim 10\%$  и более.

По-видимому, наиболее подходящие объекты для применения ПП методов — одноквазичастичные (т.е. один электрон над остовом заполненных электронных оболочек) молекулярные щелочные ионы вида  $M2^+$ ,  $M = Li, Na, K, Rb, Cs$  [5, 8]. В случае, если в системе имеется несколько внешних электронов (квазичастиц), проблема аккуратного учета межэлектронной корреляции приобретает очень важное значение и без использования корректных методов ее решения ПП методы могут давать невысокую точность расчета (см. подробнее [3, 4, 15]).

На наш взгляд, очень эффективной и последовательной представляется процедура построения модельных ПП в рамках теории возмущений (ТВ) Рэлея — Шредингера с эффективным учетом обменно-корреляционных эффектов как эффектов высших порядков и с затравочным ПП нулевого приближения. По крайней мере такой путь с успехом реализован в теории расчета атомов, ионов, а также молекул [13 — 30].

В настоящей работе на основе метода ПП в рамках модельной ТВ рассмотрена задача расчета щелочных двухатомных молекул в гомо- и гетероядерных вариантах КМ ( $M=Li, Na, K, Rb, Cs$ ), интерес к которой в настоящее время очень высок ввиду важности информации об этих молекулах для ряда приложений, включая плазмохимию и т.д. (см. [2, 5]). Модельный гамильтониан системы конструируется в рамках ТВ типа Рэлея — Шредингера с затравочным ПП нулевого приближения [13 — 17]. В качестве ПП нулевого приближения используется локальный модельный потенциал Геллмана [2].

Принципиально важную роль в достижении приемлемой точности играют два основных эффекта второго порядка ТВ: поляризационное взаимодействие валентных частиц через остов и экранирование их друг с другом. В статье использованы оригинальные процедуры их учета. Показано, что использование в нулевом приближении ТВ с ПП нулевого приближения при расчетах щелочных молекул эмпирической информации о более простых соответствующих ионах позволяет увеличить точность расчета без дополнительных вычислительных усилий.

## 1. МЕТОД РАСЧЕТА ТВ. НУЛЕВОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

В рамках ПП подхода задачу расчета молекул типа  $M_2$ , ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ) можно свести к задаче расчета системы, состоящей из двух внешних электронов

(квазичастиц), движущихся в поле ионов типа атомов благородных газов  $M^+—M^+$ , образующих остов [13, 15].

Основное состояние системы — состояние с двумя квазичастицами над остовом в представлении вторичного квантования — имеет вид

$$\Phi = \sum_{\xi\eta} C_{\xi\eta} a_{\xi}^+ a_{\eta}^+ \Phi_0,$$

где  $a^+$  — оператор рождения частицы над остовом;  $\Phi_0$  — состояние остова;  $C$  — коэффициент, учитывающий угловую симметрию Электронный гамильтониан системы имеет вид

$$H = \sum_i \varepsilon_i a_i^+ a_i + \sum_{ij} F_{ij} a_i^+ a_j^+ + \sum_{ijkl} F_{ijkl} a_i^+ a_j^+ a_k a_l,$$

где  $\varepsilon_i$  — одноквазичастичные энергии:

$$F_{ij} = - \sum_{\sigma=a,b} \int d^3 r \varphi_i(r) V_M(r_{i\sigma}) \varphi_j(r),$$

$$F_{ij} = \iint dr_1^3 dr_2^3 \varphi_i(r_1) \varphi_j(r_2) r_{12}^{-1} \varphi_k(r_2) \varphi_l(r_1).$$

Здесь  $V_M(r_{i\sigma})$  — одночастичный модельный ПП, имитирующий потенциал остова, в котором движутся квазичастицы. Энергию взаимодействия  $E_0$  ионов  $M^+$  остова определяем так:

$$E_0 = Z_a^c Z_b^c / R,$$

где  $R$  — межъядерное расстояние;  $Z_a^c$ ,  $Z_b^c$  — эффективные заряды (см. [31 — 35]). Процедура корректного определения  $Z^c$  приведена, например, в [31]. В качестве модельного потенциала  $V_M$  брался локальный потенциал типа Геллмана [5, 8]:

$$V_M = -\frac{1}{r} + \frac{A}{r} e^{-2kr}, \quad (1)$$

где  $A$ ,  $k$  — параметры потенциала, калибруемые обычно по экспериментальным энергиям основного состояния щелочных атомов (табл. 1). Корректный молекулярный модельный ПП представляется как сумма вида

$$V_M = V_M(r_a, \theta_a, \varphi_a) + V_M(r_b, \theta_b, \varphi_b), \quad (2)$$

В последовательной реализации развиваемого метода ТВ с ПП нулевого приближения в качестве функций нулевого приближения следует использовать собственные функции известной задачи двух центров квантовой механики с потенциалом  $V_M$  (см. [35]). Ниже это будет реализовано для молекулы  $K_2$  как один из вариантов расчета. Решение двухцентрковой задачи уже рассматривалось нами ранее

Таблица 1

Параметры затравочного модельного потенциала  $V_M$  (ат.ед.) и экспериментальные энергии ионизации  $E$  щелочных атомов (эВ)

Атом	$A$	$k$	$-E$
Li	1,287	0,422	5,39
Na	1,826	0,536	5,14
K	1,989	0,449	4,32
Rb	1,640	0,358	4,18
Cs	1,672	0,333	3,88

(см. [13], а также [18, 33]). В качестве другого варианта используется вариационный принцип Рэлея — Ритца, а в качестве пробной волновой функции — функция вида [8]

$$\Psi(\lambda, \mu) = (R\lambda)^n e^{-(\alpha R\lambda + \beta R\mu)}, \quad (3)$$

где  $\lambda$ ,  $\mu$  — обычные эллиптические координаты,  $\lambda = (r_a + r_b)/R$ ,  $1 \leq \lambda \leq \infty$ ;  $\mu = (r_a - r_b)/R$ ,  $-1 \leq \mu \leq 1$ , а  $\alpha$ ,  $\beta$  — вариационные параметры, определяемые минимизацией энергии основного состояния;  $n$  — целое число, выбираемое таким образом, чтобы получить наилучшую энергию (подробнее см. [8]).

Третий вариант расчета практически совпадает со вторым, за исключением того, что параметры  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $n$  подбираются из условия воспроизведения экспериментальной энергии диссоциации соответствующего иона  $M_2^+$ . Расчет исследуемой системы  $M_2$  распадается, таким образом, на два этапа: 1) построение модельного приближения "0" (нулевого порядка) с использованием эмпирической информации для определения параметров ПП; 2) вычисление поправок различного порядка ТВ с помощью ТВ типа Рэлея — Шредингера с эффективным учетом обменно-корреляционных эффектов как эффектов высших порядков ТВ посредством использования соответствующих одно- и многочастичных ПП. В качестве оператора возмущения выступает оператор вида

$$H_{PT} = \sum_{\sigma} \sum_{ij} [r_{ij}^{-1} - V_M(r_{i\sigma})], \quad (4)$$

где  $\sigma, i, j$  — индексы суммирования по ядрам и электронам соответственно.

## 2. МЕТОД РАСЧЕТА. ПОПРАВКИ ВЫСШИХ ПОРЯДКОВ ТВ

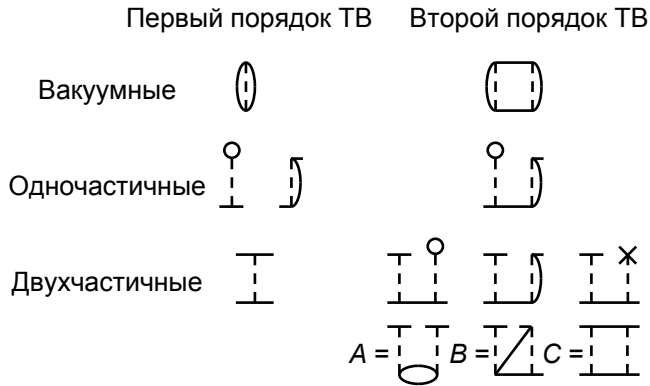
В [13, 18] строился ряд ТВ для матрицы секулярного оператора и рассматривались способы суммирования диаграмм для матрицы секулярного оператора. Члены такого ряда представлялись в виде вкладов фейнмановских диаграмм, которые классифицировались по числу конечных линий. Соответственно этой классификации матричный элемент  $M$  секулярного оператора представляется так:

$$M_{\xi_n} = M_{\xi_n}^{(0)} + M_{\xi_n}^{(1)} + \dots + M_{\xi_n}^{(i)},$$

где  $i$  — полное число квазичастиц;  $M^{(0)}$  — вклад вакуумных диаграмм (без конечных линий);  $M^{(1)}$  — вклад одноквазичастичных диаграмм (одна пара конечных линий);  $M^{(2)}$  — вклад двухквазичастичных диаграмм (две пары конечных линий) и т.д. Вклад  $M^{(0)}$  определяет энергию остова. Вклад  $M^{(1)}$  равен сумме одноквазичастичных состояний  $\epsilon_i$ .

В первом порядке ТВ следует рассчитывать только вклад двухквазичастичных диаграмм первого порядка, учитывающих непосредственное кулоновское взаимодействие квазичастиц. Искомая поправка первого порядка равна энергии взаимодействия квазичастиц  $\Delta E^{(1)}$  и выражается через матричные элементы обычного типа на волновых функциях нулевого приближения. Для оператора  $r_{12}^{-1}$  здесь, как обычно, используется разложение Неймана по присоединенным полиномам Лежандра первого и второго рода и сферическим гармоникам (подробнее см. [35]). Отметим, что в первом порядке ТВ отсутствуют двухчастичные диаграммы с компенсирующим членом в  $H_{PT}(V_M)$ , однако во втором порядке такие диаграммы появляются, но, как показал Толмачев, их вклад существенно компенсируется вкладом диаграмм с собственно-энергетическими вставками (см. [22 — 25]).

Далее рассматриваются диаграммы второго порядка  $A$ ,  $B$ ,  $C$  (рисунок), для которых следует проводить расчет. В теории многоэлектронных систем корреляции обычно учитываются наложением дополнительных конфигураций, т.е. расширением секулярной матрицы. Дополнительные конфигурации можно разбить на две группы: 1) состояния с возбуждением электронов из остова: состояния с одной вакансией в остова и тремя электронами над остовом; наложение этих состояний учитывает поляризационное взаимодействие квазичастиц друг с другом через поляризуемый остов (диаграммы второго порядка на рисунке:  $A$ ,  $B$ ); 2) состояния, которые соответствуют возбуждению одной из внешних квазичастиц, при этом число внешних частиц не меняется; наложение этих состояний описывает эффект



Основные фейнмановские диаграммы теории возмущений с модельным потенциалом нулевого приближения.

Диаграмма, соответствующая  $V_M$  (вертекс ) почти полностью компенсируются диаграммами с хартри-фоковскими вставками (, ) во всех порядках теории возмущений;  $A, B$  — прямая и обменная поляризационная,  $C$  — лестничная диаграммы.

внешнего экранирования внешних частиц друг другом (диаграмма второго порядка на рисунке  $C$ ). Эти два типа состояний дают поправку второго порядка ТВ:

$$\Delta E^2 = \Delta E_{\text{pol}}^{(2)} + \Delta E_{\text{scr}}^{(2)} .$$

Заметим, что такое аддитивное разбиение возможно лишь во втором порядке ТВ; в высших порядках появятся члены, описывающие интерференцию этих эффектов. Наложение состояний второго типа привело бы к вычислению очень громоздких матричных элементов. Состояния второго типа могут быть учтены в секулярной матрице в принципе посредством выражения  $\Delta E^{(1)}$  для матричного элемента. Здесь, однако, может оказаться, что надо учитывать целый континуум высоких состояний для достижения желаемой точности.

Эффективный способ учета состояний как первого, так и второго типа без увеличения размеров секулярной матрицы (и дополнительных вычислительных усилий) предложен в [26 — 29] (см. также [15 — 19]) и заключается в добавлении к оператору кулоновского межчастичного взаимодействия поляризационного оператора, описывающего взаимодействие внешних частиц через поляризуемый остов.

Матричные элементы поляризационного оператора, имеющего вид [26, 13]

$$\mathbf{F}_{\text{pol}} = X \left\{ \int d^3 r \rho_c^{1/3}(r) / |r_1 - r| |r - r_2| - \right. \\ \left. - \left[ \int d^3 r \rho_c^{1/3}(r) / |r_1 - r| \int d^3 r \rho_c^{1/3}(r) / |r - r_2| \right] / \int d^3 r \rho_c^{1/3}(r) \right\} , \quad (5)$$

являются вкладками от поляризации диаграмм (см. рисунок). Здесь  $X$  — численный коэффициент (процедура его нахождения детально изложена в [26]);  $\rho_c$  — электронная плотность остова без учета внешних квазичастиц. При вычислении поляризационной поправки для величины  $\rho_c$  использовался анзац:  $\rho_c = \rho_a + \rho_b$ , и далее плотность  $\rho_{a,b}$  определялась выражениями совершенно так же, как и в работе [13]. Общая вычислительная процедура  $\Delta E_{\text{pol}}^{(2)}$  описана в [26] (см. также [27]).

Заметим, что угловые части матричных элементов  $r_{12}^{-1}$  и  $\mathbf{F}(r_1, r_2)$  совпадают, поэтому учет поправки  $\Delta E_{\text{pol}}^{(2)}$  сводится лишь к модификации радиальных интегралов, входящих в выражение  $\Delta E^{(1)}$ . Введение  $\mathbf{F}_{\text{pol}}$  позволило свести проблему к задаче о двух частицах, взаимодействующих через потенциал  $[r_{12}^{-1} + \mathbf{F}_{\text{pol}}(r_1, r_2)]$ ,

уже с точностью до второго порядка ТВ. Эффект экранирования внешних частиц друг другом можно учесть, добавляя к потенциалу взаимодействия внешнего электрона со всеми электронами остова в гамильтониане нулевого приближения дополнительный экранировочный потенциал  $W_{\text{scr}}$ , возникающий от присутствия второй частицы. Искомый потенциал  $W_{\text{scr}}$  выбирается таким образом, что

$$\left\langle \left\langle \sum_{\sigma} \frac{\theta}{r_{i\sigma}} \right\rangle \right\rangle = \langle |r_{12}^{-1}| \rangle.$$

где  $\theta$  — параметр потенциала (см. ниже). Матричные элементы здесь рассчитываются на волновых функциях нулевого приближения с затравочным модельным потенциалом. Возможны и другие варианты учета эффекта экранирования (см. [27 — 33]). Включение  $W$  в нулевой порядок позволяет эффективно учесть диаграммы лестничного типа во всех порядках ТВ (см. рисунок).

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Приведем результаты расчета на основе разработанного метода ТВ типа Рэлея — Шредингера с затравочным модельным потенциалом нулевого приближения энергий  $D_e$  диссоциации равновесных расстояний  $R_e$  ряда двухатомных димеров щелочных атомов: КМ ( $M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ ). В табл. 1 приведены значения параметров  $A, k$  потенциала (1), откалиброванные по эмпирическим энергиям основного состояния щелочных атомов [1, 13].

В табл. 2 указаны затравочные значения параметров  $\alpha, \beta, n, N$  ( $N$  — константа нормировки) волновой функции нулевого приближения, найденные вариационным образом для соответствующих молекулярных ионов  $M_2^+$  (с использованием процедуры минимизации). Естественно, в гомоядерном варианте  $\beta = 0$ , в гетероядерном  $\beta \neq 0$ . Здесь же приведены значения параметра  $\theta$  экранировочного потенциала  $W_{\text{scr}}$ .

Результаты расчета энергии диссоциации димера калия в трех вариантах приведены в табл. 3: 1) нулевое приближение определено решением задачи двух центров квантовой механики; 2) в качестве волновой функции нулевого приближения использована пробная функция с вариационно определенными параметрами (см. табл. 2); 3) в качестве волновой функции нулевого приближения использована пробная функция с параметром  $\alpha$ , выбранным из условия воспроизведения экспериментального значения энергии диссоциации  $K_2^+$ . Обменно-корреляционные эффекты во всех вариантах учтены одинаковым образом по методике, описанной выше.

Таблица 2

Значения параметров  $\alpha, \beta, n, N$  ( $N$  — константа нормировки), равновесных расстояний  $R_e$ , энергий диссоциации ионов  $D_e$   
(значения всех величин даны в атомных единицах;  $D_e$  в эВ)

Ион	$\alpha$	$\beta$	$n$	$D_e$	$R_e$	$N$	$\theta$
$\text{KLi}_2^+$	0,5722	0,0584	3		6,90	0,1165	0,7403
$\text{KNa}_2^+$	0,5332	0,0473	3	0,73	7,30	0,1249	0,7648
$\text{K}_2^+$	0,4940	0	3	1,03	7,90	0,1444	0,7983
$\text{KRb}_2^+$	0,4836	0,0538	3	0,78	8,21	0,1216	,08012
$\text{KCs}_2^+$	0,4784	0,0587	3	0,63	8,34	0,1163	0,8197
$\text{KFr}_2^+$	0,4693	0,0652	3		8,63	0,1112	0,8292

Табл. 3 содержит и результаты расчета (вариант 2) энергий диссоциации также других щелочных двухатомных молекул. Для сравнения в табл. 3 приведены и имеющиеся в литературе результаты расчета энергии некоторых из указанных молекул другими методами: в рамках различных версий ПП подхода, в частности с использованием ПП типа Гаусса, Филлипса — Клеймана, Геллмана и волновых функций в форме гауссовых, гайтлер-лондоновского анзаца со слэтеровскими орбиталями, многоконфигурационных, приближенных натуральных орбиталей, методом функционала плотности, в многоконфигурационном приближении (см. [1 — 11, 13, 35]). Отметим хорошее согласие наших расчетных данных с имеющимися эмпирическими результатами. Для ряда молекул искомые энергии получены впервые.

Наиболее принципиальным моментом данного расчета является аккуратный учет эффекта поляризационного взаимодействия внешних квазичастиц через остов и взаимного экранирования этих частиц. Именно благодаря учету этих эффектов в рамках ТВ полученные в данной работе результаты по точности превосходят данные ранее проведенных расчетов.

Анализ расчета димера  $K_2$  в трех вариантах показывает, что использование в нулевом приближении в качестве волновых функций собственных функций задачи двух центров приводит к более точным результатам, чем при использовании модельных волновых функций с вариационными параметрами  $\alpha$ ,  $\beta$ . Подгонка параметра  $\alpha$  волновой функции в третьем варианте расчета по экспериментальному значению энергии диссоциации  $K_2^+$  приводит к более точному значению  $D$  для  $K_2$ , чем в случае вариационного определения  $\alpha$ . Это, очевидно, объясняется хорошо известным из теории расчетов атомов и ионов в рамках аналогичного подхода (см. [26 — 30]) фактом, связанным с использованием в нулевом приближении ТВ эмпирической информации о более простой родственной системе. На диаграммном языке это означает более полный учет соответствующих корреляционных диаграмм.

Т а б л и ц а 3

*Энергии диссоциации (эВ) щелочных димеров КМ (М = Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), рассчитанные в настоящей работе методом ТВ, а также в рамках других приближений, и имеющиеся экспериментальные данные*

M(2)	a	b	c	d	e	f	g	h1	h2	h3	k	l
LiK	1,05	1,57			0,24	0,89		0,77	0,71			
NaK	0,63	0,90	0,15					0,62	0,55	0,60		
K2	0,52	0,64	0,09	0,12	0,24		0,46	0,53	0,58	0,54	0,49	0,54
RbK								0,51	0,45	0,48		
CsK								0,47	0,41	0,44		
FrK								0,44	0,37			

П р и м е ч а н и е : a — экспериментальные данные, b — гауссов ПП и модельные волновые функции; c — потенциал Геллмана и гауссовы модельные волновые функции; d — потенциал Геллмана и гайтлер-лондоновский анзац со слэтеровскими орбиталями; e — хартри-фокковский потенциал + точный ПП Филлипса — Клеймана и гайтлер-лондоновский анзац со слэтеровскими орбиталями; учтена поляризация остова в форме эффективного потенциала; f — модельный ПП и 13-конфигурационная волновая функция; g — модельный ПП и приближение конфигурационного взаимодействия с использованием приближенных натуральных орбиталей; h — настоящая работа; 1, 2, 3 — варианты расчета (см. текст); k — полуэмпирическая ТВ (с подгонкой  $D_e$  под эксперимент); l — приближение локальной плотности в теории функционала плотности.

В заключение подчеркнем, что вычислительная схема нашего подхода включает возможность использования в нулевом приближении ТВ *ab initio* ПП, подобно тому, как это было ранее сделано для атомных систем (см. [28 — 30]). Это позволяет рассчитывать нашим методом двухатомные системы, какие-либо экспериментальные данные о структуре и спектре которых полностью отсутствуют. Этот вопрос, а также новый принцип выбора базиса ТВ с затравочными ПП нулевого приближения, базирующийся на адиабатическом формализме Гелл — Мана-Лоу (см. [28]) (что представляет огромный интерес для релятивистской квантовой химии), будут рассмотрены в отдельной работе.

Эта работа частично финансирована Международной соросовской программой поддержки образования в области точных наук (ISSEP), грант № SPU 071013-1997 (А.В.Г.).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хьюбер К.-П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. — М.: Мир, 1984. — 1, 2.
2. Никитин Е.Е., Уманский С.Я. Полуэмпирические методы расчета потенциалов и взаимодействия атомов. Итоги науки и техники. ВИНТИ, Сер. Структура молекул и химическая связь. — 1980. — № 4.
3. Haberland H., Lee Y.T., Siska P.E. Excited states in chemical physics. V.2. / Ed. J.W. McGowan: Adv. Chem. Phys. — N.Y.: Wiley, 1981 — 45, N 6. — P. 457 — 478.
4. Durand Ph., Marlier J.P. *Ab initio* methods of quantum chemistry / Ed. K.P. Lawley, Chichester etc. — N.Y.: Wiley, 1987.
5. Gombas P. Pseudopotentials. — Berlin: Springer, 1967.
6. Frauss M., Stevens W. // J. Chem. Phys. — 1990. — 93, N 6. — P. 4236 — 4242.
7. Rohlfing G.M., Hay P.J. // Ibid. — 1985. — 83, N8. — P. 4641 — 4649.
8. Bellomonte L., Cavaliere F., Ferrante G. // Ibid. — 1974. — 61, N 8. — P. 3225 — 3234.
9. Botchar C., Dalgarno A. // Proc. Roy. Soc. London A. — 1974. — 340. — P. 187 — 196.
10. Иванов Г.К. // Теорет. и эксперим. химия. — 1978. — 14, № 1. — С. 110 — 115;
11. Немухин А.В., Степанов Н.Ф. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. — 1977. — 18, № 3. — С. 282 — 286.
12. Гриценко О.В., Жидомиров Г.М. // Журн. структур. химии. — 1987. — 28, № 2. — С. 140 — 178.
13. Глушков А.В. // Там же. — 1993. — 34, № 5. — С. 3 — 10.
14. Глушков А.В. // Там же. — 1995. — 36, № 4. — С. 608 — 614.
15. Глушков А.В. // Там же. — 1988. — 29, № 4. — С. 3 — 10; 1989. — 30, № 6. — С. 3 — 6; 1990. — 31, № 1. — С. 11 — 14; 1990. — 30, № 4. — С. 11 — 16.
16. Глушков А.В., Дудник Н.Н., Малиновская С.В. // Там же. — 1988. — 29, № 1. — С. 165 — 167.
17. Глушков А.В., Малиновская С.В. // Журн. физ. химии. — 1988. — 62, № 1. — С. 100 — 105.
18. Глушков А.В. // Там же. — 1989. — 63, № 11. — С. 2895 — 2898; 1990. — 64, № 11. — С. 3100 — 3103; 1991. — 65, № 11. — С. 2970 — 2977.
19. Глушков А.В. // Оптика и спектроскопия. — 1994. — 77, № 1, — С. 5 — 10.
20. Глушков А.В. // Изв. вузов. Физика. — 1990. — 33. — С. 41 — 46; 1992. — 35, № 10. — С. 3 — 9; 1994. — 37, № 6. — С. 41 — 48.
21. Глушков А.В., Амбросов С.В., Буяджи Т.В. и др. // Журнал прикл. спектроскопии. — 64, № 2. — С. 260 — 263.
22. Tolmachev V.V. // Adv. Chem. Phys. — 1969. — 14. — P. 421 — 482.
23. Толмачев В.В., Иванов Л.Н., Иванова Е.П. // Изв. вузов. Физика. — 1969. — № 12. — С. 84 — 89.
24. Глушков А.В., Иванов Л.Н., Иванова Е.П. Автоионизационные явления в атомах. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. — С. 58.
25. Letochov V.S., Ivanov L.N. // Com. At. Mol. Phys. D. — 1985. — N 4. — P. 169 — 192.
26. Ivanova E.P., Ivanov L.N., Glushkov A.V., Kramida A.E. // Phys. Scripta. — 1985. — 32, N 4. — P. 512 — 524.
27. Glushkov A.V., Ivanova E.P. // J. Quant. Spectr. Rad. Transf. — 1986. — 36, N2. — P. 127 — 145.



28. *Glushkov A.V., Ivanov L.N.* // Phys. Lett. A. – 1992. – **170**, N 1. – P. 33 – 36.
29. *Глушков А.В.* // Письма в ЖЭТФ. – 1992. - **55**, № 2. – С. 104 – 107.
30. *Glushkov A.V., Ivanov L.N.* // J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys. – 1993. – **26**, N 16. – P. L379 – L386.
31. *Долгушин М.Д.* // Журн. физ. хим. – 1990. – **64**, № 12. – С. 3250 – 3256.
32. *Глушков А.В., Кругляк Ю.А.* // Оптика и спектроскопия. – 1985. – **58**, № 5. – С. 1159 – 1162.
33. *Глушков А.В.* // Журн. прикл. спектроскоп. – 1988. – **49**, № 4. – С. 840 – 843.
34. *Harris J., Jones R.O.* // J. Chem. Phys. – 1978. – **68**, N 4. – P. 1190 – 1198.
35. *Miller K., Green A.E.S.* // Ibid. – 1974. – **60**, N 7. – P. 2426 – 2432.

*Гидрометеорологический  
институт  
Одесса*

*Статья поступила  
3 марта 1997 г.*

---