

УДК 544.183

БЕЗГРАДИЕНТНАЯ ПАРАЛЛЕЛЬНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ГЕОМЕТРИИ КЛАСТЕРА Bi_5^{3+} И ЕГО ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Е. Д. Масленников², А. Н. Романов^{1,2}, И. В. Офёркин², А. В. Сулимов², В. Б. Сулимов^{1,2}

Представлены результаты квантово-химических расчетов энергий основного и возбужденных состояний поликатиона висмута Bi_5^{3+} . Найдены геометрии поликатиона, соответствующие минимумам энергии возбужденных состояний. В расчетах использован метод СО-КВ (спин-орбитальное конфигурационное взаимодействие). Для оптимизации энергий возбужденных состояний кластера Bi_5^{3+} предложен безградиентный алгоритм нахождения минимума и разработана программа, реализующая этот алгоритм в режиме параллельных вычислений на нескольких ядрах. Показано существенное влияние эффекта Яна–Теллера на люминесцентные свойства поликатиона висмута Bi_5^{3+} .

Ключевые слова: безградиентная оптимизация, поликатионы висмута, квантовая химия, параллельные вычисления, спин-орбитальное взаимодействие, конфигурационное взаимодействие, фотолюминесценция ближнего ИК-диапазона, субвалентный висмут.

1. Введение. Благодаря своим люминесцентным свойствам в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне висмутовые центры являются перспективными для применения в качестве активных сред лазеров и оптических усилителей [1]. Однако до недавнего времени природа люминесценции этих центров была не ясна, несмотря на интенсивные исследования последних лет [2–13]. Рассматриваемая люминесценция характеризуется сравнительно большим временем жизни (десятки и сотни микросекунд), и соответствующий оптический переход можно считать запрещенным. Было предложено много возможных моделей и опубликовано большое количество работ по наблюдению люминесценции, оптического усиления и лазерной генерации в волоконных световодах, легированных висмутом. Однако предложенные модели в большинстве случаев не подтверждены экспериментами [5–7]. Соответственно, отсутствует понимание того, какими должны быть оптимальные технологические процессы для получения объемных стекол, световодов, кристаллов и других легированных висмутом оптических материалов, в которых воспроизводимо наблюдалась бы эффективная люминесценция и связанные с ней усиление и генерация излучения в ближнем ИК-диапазоне с длиной волны 1100–1600 нм. В этом диапазоне волоконные световоды на основе кварцевого стекла имеют наименьшие потери, а волоконно-оптические линии связи на их основе требуют источников и усилителей, перекрывающих весь этот диапазон.

В настоящее время имеется много доказательств того, что висмутовые центры люминесценции в ближнем ИК-диапазоне представляют собой различные варианты субвалентных состояний висмута [8–13], и среди них одним из наиболее интересных является поликатион висмута Bi_5^{3+} [13–15]. Для изучения механизмов его люминесценции необходимо провести квантово-химическое моделирование термов его основного и возбужденных состояний. Висмут является самым тяжелым стабильным элементом таблицы Менделеева, поэтому при вычислении соответствующих энергий необходимо учитывать релятивистские поправки, прежде всего спин-орбитальное (СО) взаимодействие. Спин-орбитальное взаимодействие не только качественно меняет картину расположения возбужденных состояний, но и в значительной степени определяет силу осциллятора соответствующих оптических переходов за счет смешивания триплетных и синглетных состояний. Кроме того, учитывая, что энергии переходов в интересующих нас центрах люминесценции субвалентного висмута, в том числе поликатиона Bi_5^{3+} , лежат в диапазоне 0.5–1.5 эВ, для их надежного воспроизведения необходима высокая точность расчетов, которая невозможна без учета электронных корреляций, например методом конфигурационного взаимодействия (КВ). Таким образом, расчеты основного и возбужденного состояний поликатиона Bi_5^{3+} необходимо проводить в рамках метода конфигурационного взаимодействия с учетом спин-орбитального взаимодействия (приближение СО–

¹ Научно-исследовательский вычислительный центр, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119992, Ленинские горы, д. 1, стр. 4, Москва; А. Н. Романов, вед. науч. сотр., e-mail: alexey.romanov@list.ru; В. Б. Сулимов, зав. лабораторией, e-mail: vladimir.sulimov@gmail.com

² ООО “Димонта”, ул. Нагорная, д. 15, корп. 8, 117186, Москва; Е. Д. Масленников, программист, e-mail: em@dimonta.com; И. В. Офёркин, программист, e-mail: io@dimonta.com; А. В. Сулимов, системный программист, e-mail: sulimovv@mail.ru

КВ). Такие расчеты энергий возбужденных состояний поликатиона Bi_5^{3+} с фиксированной геометрией уже были успешно проведены [16], и было высказано предположение о возможном проявлении эффекта Яна–Теллера, определяющего широкополосную люминесценцию поликатиона Bi_5^{3+} . Однако оптимизация геометрии нижних возбужденных состояний для вычисления энергий люминесцентных переходов не была выполнена, так как исследование изменения спектра возбужденных состояний при искажении геометрии поликатиона Bi_5^{3+} является исключительно трудоемким процессом, требующим значительных вычислительных затрат. Это связано с тем, что в подавляющем большинстве программ квантовой химии отсутствует процедура оптимизации геометрии при расчетах в рамках спин-орбитального конфигурационного взаимодействия. Поэтому для того чтобы найти локальные минимумы искаженной конфигурации кластера Bi_5^{3+} при моделировании его возбужденных и основного состояний, необходимо произвести расчеты СО–КВ для большого набора различных геометрий.

Изложенный в настоящей статье алгоритм параллельной безградиентной оптимизации позволяет ускорить процесс поиска минимумов возбужденных состояний поликатиона Bi_5^{3+} . Алгоритм легко обобщается на случай произвольного атомного кластера, обладающего абелевой симметрией.

2. Описание алгоритма. В основном состоянии поликатион Bi_5^{3+} представляет собой тригональную бипирамиду (рис. 1), описываемую точечной группой симметрии D_{3h} [17]. Однако в силу эффекта Яна–Теллера ожидается понижение симметрии до C_{2v} в первом возбужденном состоянии E'' со снятием вырождения и расщеплением этого состояния на два подуровня B_1 и A_2 (в терминах неприводимых представлений точечных групп симметрии C_{2v}) [16]. Поэтому при вычислениях разумно использовать точечную группу C_{2v} для описания симметрии поликатиона Bi_5^{3+} .

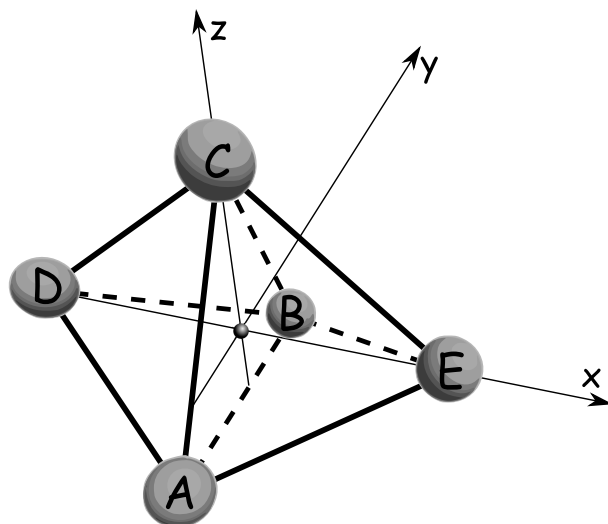


Рис. 1. Схематическое изображение взаимного расположения атомов в кластере Bi_5^{3+} .
Малым шариком обозначен центр координат в принятой системе

Геометрия атомного кластера Bi_5^{3+} имеет четыре степени свободы, сохраняющие симметрию C_{2v} (рис. 1):

- противонаправленное (зеркальное) смещение атомов A и B вдоль оси Oy ;
- смещение атома C вдоль оси Oz ;
- противонаправленное (зеркальное) смещение атомов D и E вдоль оси Ox ;
- сонаправленное смещение атомов D и E вдоль оси Oz .

Для того чтобы найти оптимальную конфигурацию, реализующую минимум соответствующего состояния, необходимо провести перебор структур кластера, изменяя все четыре степени свободы в ходе безградиентной оптимизации. В настоящей работе оптимизация проводилась по методу Хука–Дживса [18, 19]. Выбор этого алгоритма обусловлен многими факторами, в числе которых гарантированная сходимость даже в ситуациях, когда не сходятся прочие алгоритмы безградиентной оптимизации [20]. Кроме того, данный алгоритм хорошо распараллеливается на нескольких вычислительных ядрах, что позволяет существенно сократить время расчетов. Для поставленной задачи алгоритм можно описать следующим образом. Рассмотрим четырехкомпонентный вектор $\mathbf{x} = \{x^1, x^2, x^3, x^4\}$, каждая компонента которого отвечает смещению системы вдоль одной из ее степеней свободы относительно изначально заданной configura-

ции. Зададим начальное смещение Δk_0 и некоторую точность ξ , характеризующую критерий завершения оптимизации. Тогда алгоритм оптимизации будет иметь следующий вид.

Шаг 1. Зададим вектор $\mathbf{x} = \{0, 0, 0, 0\}$, определяющий начальную конфигурацию системы.

Шаг 2. Вычислим энергию в начальном состоянии $E(\mathbf{x})$, если она не известна.

Шаг 3. Зададим смещение $\Delta k = \Delta k_0$.

Шаг 4. Зададим векторы $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_8$, характеризующие смещения вдоль каждой из степеней свободы в обе стороны:

$$\mathbf{x}_1 = \mathbf{x} + \{\Delta k, 0, 0, 0\}, \quad \mathbf{x}_2 = \mathbf{x} - \{\Delta k, 0, 0, 0\}, \quad \mathbf{x}_3 = \mathbf{x} + \{0, \Delta k, 0, 0\}, \quad \mathbf{x}_4 = \mathbf{x} - \{0, \Delta k, 0, 0\},$$

$$\mathbf{x}_5 = \mathbf{x} + \{0, 0, \Delta k, 0\}, \quad \mathbf{x}_6 = \mathbf{x} - \{0, 0, \Delta k, 0\}, \quad \mathbf{x}_7 = \mathbf{x} + \{0, 0, 0, \Delta k\}, \quad \mathbf{x}_8 = \mathbf{x} - \{0, 0, 0, \Delta k\}.$$

Шаг 5. Вычислим потенциальную энергию системы в каждом из рассматриваемых состояний $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_8$: $E(\mathbf{x}_1), \dots, E(\mathbf{x}_8)$.

Шаг 6. Если хотя бы одно из значений $E(\mathbf{x}_1), \dots, E(\mathbf{x}_8)$ меньше $E(\mathbf{x})$, то в качестве вектора $\mathbf{x}$ выбираем тот из векторов $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_8$, при котором реализуется минимум потенциальной энергии, после чего следует перейти к шагу 4 алгоритма. Если же ни одно из значений $E(\mathbf{x}_1), \dots, E(\mathbf{x}_8)$ не меньше $E(\mathbf{x})$, то следует вдвое уменьшить смещение: $\Delta k = \Delta k/2$.

Шаг 7. Если смещение Δk больше значения точности ξ , то следует перейти к шагу 4 алгоритма.

Шаг 8. Если же смещение Δk не больше значения точности ξ , то алгоритм следует считать завершенным, а текущую конфигурацию $\mathbf{x}$ — наиболее оптимальной, соответствующей минимуму энергии для рассматриваемой системы.

Для расчета потенциальной энергии подойдет любая программа квантовой химии, позволяющая моделировать возбужденные состояния. Блок-схема алгоритма представлена на рис. 2.

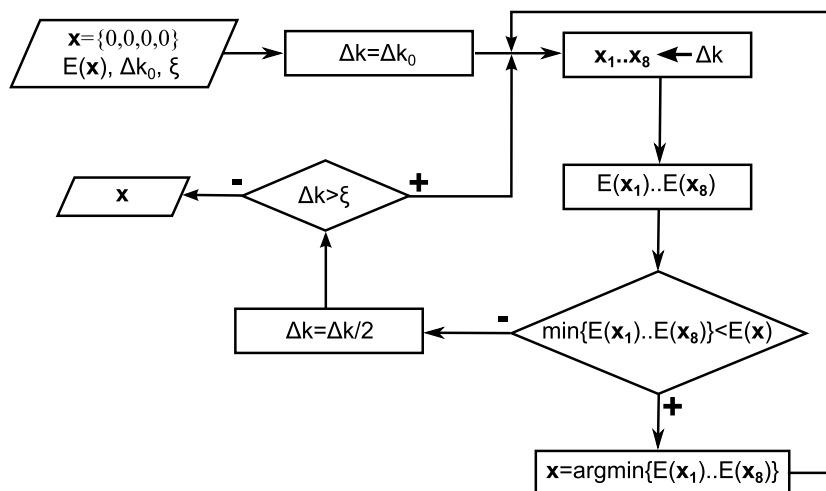


Рис. 2. Блок-схема алгоритма

Следует отметить, что алгоритм имеет аналогичную структуру при работе с любым другим атомным кластером, обладающим абелевой симметрией.

Возможны различные вариации данного алгоритма, например, ничто не мешает анализировать смещения не только вдоль одной из степеней свободы, но и при одновременном сдвиге вдоль нескольких степеней свободы. Тогда в шагах 4 и 5 алгоритма будет 80 вместо 8 векторов (и энергий соответственно):

$$\mathbf{x}_{1,\dots,80} = \{ \pm \Delta k, \pm \Delta k, \pm \Delta k, \pm \Delta k \},$$

исключая, разумеется, вариант $\mathbf{x} = \{0, 0, 0, 0\}$. При такой реализации алгоритма, однако, существенно возрастает объем вычислений на каждой итерации алгоритма, что потребует больших вычислительных ресурсов. С другой стороны, при этом алгоритм сойдется за меньшее число шагов.

Для более быстрой сходимости алгоритма разумно также ввести дополнительный критерий останова. В частности, в настоящей работе, помимо величины ξ , были введены величины $\xi_E < \xi$ и δ_E , характеризующие еще один критерий завершения работы алгоритма. На шаге 6, если энергия уменьшилась на величину

менее δ_E , при этом текущий шаг по координате менее ξ_E , то алгоритм также считается завершенным. Введение этого критерия позволяет избежать холостой работы алгоритма в ситуациях, когда оптимизация уже не имеет физического смысла.

3. Реализация алгоритма. Описанный алгоритм и предложенная его вариация реализованы в программе *Nobica* (Масленников Е.Д., Сулимов А.В., Романов А.Н. Программа для ЭВМ “*Nobica*”. Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2012612002 от 22.03.2012. Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам), представляющей собой консольное приложение, написанное на языке C++ с использованием библиотеки MPI для распределения вычислений на несколько вычислительных ядер. Для компиляции программы был использован компилятор GNU Compiler, версия 4.4 и библиотека OpenMPI, версия 1.5.

В проведенных расчетах для вычисления потенциальной энергии возбужденных состояний использовался квантово-химический пакет MOLPRO версии 2006.1 [21]. Расчет спин-орбитального конфигурационного взаимодействия для каждой геометрии поликатиона Bi_5^{3+} производился в два этапа (аналогично тому, как это делалось в [16]). Вначале строились волновые функции “бесспиновых” синглетных и триплетных собственных состояний, которые затем использовались в процедуре спин-орбитального конфигурационного взаимодействия (диагонализация матрицы спин-орбитального гамильтониана). Волновые функции и энергии “бесспиновых” состояний получались по методу многоссылочного конфигурационного взаимодействия (MR-CISD) [22], в основе которого был положен самосогласованный метод полного активного пространства (CASSCF) [23]. На втором шаге расчетов после применения процедуры спин-орбитального конфигурационного взаимодействия к построенным на предыдущем шаге чистым спиновым состояниям получали конечный результат в виде собственных состояний спин-орбитального гамильтониана, представляющих основное и возбужденные состояния поликатиона Bi_5^{3+} . Вычисление энергии и оптимизация производились для нижних возбужденных состояний B_1 и A_2 в симметрии кластера C_{2v} . В неискаженной геометрии кластера с симметрией D_{3h} , отвечающей минимуму энергии основного состояния, эти два состояния образуют вырожденное состояние E'' .

Каждая отдельная геометрия поликатиона Bi_5^{3+} рассчитывалась на отдельном вычислительном ядре. В головном же ядре происходил анализ полученных результатов после каждой итерации алгоритма. Таким образом, программа позволяет использовать до восьми ядер (в случае предложенной вариации — до восьмидесяти ядер).

Значения расстояний между атомами висмута в начальной геометрии были взяты из эксперимента [17] и составляли 3.4 Å между экваториальными атомами (ребра AB , BC и AC на рис. 1) и 3.2 Å между полюсными и экваториальными атомами (ребра DA , DB , DC , EA , EB и EC на рис. 1). В расчетах использовались следующие величины для шага и критериев останова:

$$\Delta k_0 = 0.1 \text{ Å}, \quad \xi = 0.0001 \text{ Å}, \quad \xi_E = 0.001 \text{ Å}, \quad \delta_E = 10^{-8} \text{ а.е.}$$

4. Результаты. В результате работы программы были получены оптимальные геометрии для нижних возбужденных состояний B_1 и A_2 , при этом в обеих вариациях программы (для 8-и и 80-и направлений) результаты расчетов совпали.

На рис. 3 изображены схемы смещений атомов в оптимизированных для нижних возбужденных состояний B_1 и A_2 (в рамках симметрии C_{2v}) геометриях поликатиона Bi_5^{3+} относительно исходной. Из рис. 3а видно, что в ходе оптимизации состояния B_1 первоначальная треугольная бипирамида растянулась вдоль оси Oy и сжалась вдоль Ox (на примерно вдвое меньшую величину). При этом атомы D и E (равно как и атом C) “опустились” по оси Oz относительно атомов A и B .

Характерные величины смещений атомов в случае оптимизации состояния A_2 (рис. 3б) меньше, нежели состояния B_1 . Направления смещений также иные: атомы C , D , E “поднялись” по оси Oz относительно атомов A и B , причем атом C весьма значительно. Кроме того, исходная бипирамида сжалась вдоль осей Ox и Oy .

На рис. 4а показаны энергетические схемы основного и первого возбужденного (типа B_1) уровней поликатиона Bi_5^{3+} . При оптимизации энергия первого возбужденного состояния (типа B_1) понизилась на 0.19 эВ. В конфигурации, соответствующей минимуму этого возбужденного состояния, энергия основного состояния выше энергии основного состояния в его минимуме на 0.31 эВ. Энергия люминесцентного перехода между этими энергетическими уровнями соответствует длине волны 1020 нм, в то время как в начальной (не оптимизированной) геометрии данный переход соответствует волне 719 нм. Из этого можно сделать вывод о проявлении искажения геометрии вследствие эффекта Яна–Теллера в люминесцентных свойствах. Сила осциллятора для излучательного перехода из состояния B_1 в основное равна 1.63×10^{-4} , так что формально данный переход можно считать запрещенным (для разрешенных переходов сила ос-

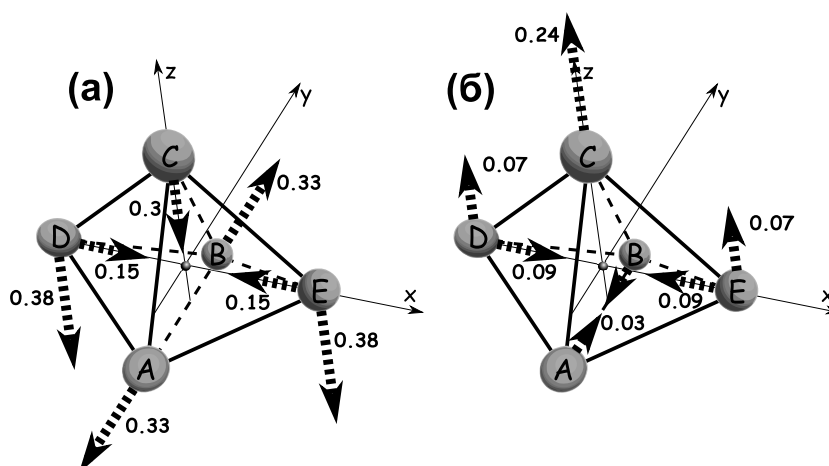


Рис. 3. Смещения атомов в оптимизированной геометрии относительно исходной для нижнего возбужденного состояния: (а) — типа B_1 , (б) — типа A_2 . Значения смещений указаны в ангстремах, направления показаны жирными штрихованными стрелками

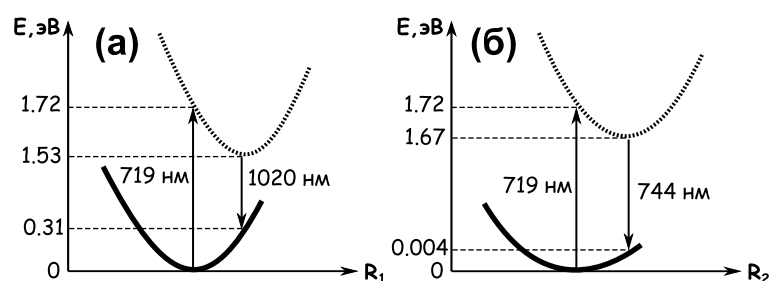


Рис. 4. Энергетические схемы основного и первого возбужденного ((а) — типа B_1 , (б) — типа A_2) уровней поликатиона Bi_5^{3+} как функции обобщенных координат R_1 и R_2 , характеризующих конфигурацию соответствующего состояния поликатиона. Стрелками показаны переходы, отвечающие поглощению и люминесценции

циллятора находится в диапазоне $1\text{--}10^{-2}$). Электродипольный оптический переход из состояния A_2 в основное запрещен ввиду соображений симметрии. Поэтому люминесценция ожидается долгоживущей, что подтверждается в эксперименте [8].

Сдвиги энергетических уровней в результате оптимизации возбужденного состояния A_2 (рис. 4б) менее выражены, нежели состояния B_1 . В частности, энергия первого возбужденного состояния упала на 0.05 эВ, а энергия основного состояния выросла лишь на 0.004 эВ. Таким образом, разница в величинах энергий первых энергетических уровней типа B_1 и A_2 составляет 0.14 эВ, т.е. имеет место значительное расщепление вырожденного уровня E'' в силу эффекта Яна–Теллера.

5. Заключение В работе предложен и реализован алгоритм безградиентной оптимизации геометрии атомного кластера Bi_5^{3+} . Реализующая алгоритм программа *Nobica* адаптирована для работы на многоядерных системах. Результаты оптимизации совпали при работе двух различных вариаций алгоритма. Использование программы *Nobica* позволило впервые провести оптимизацию геометрии возбужденных состояний поликатиона Bi_5^{3+} с учетом спин-орбитального взаимодействия в рамках метода конфигурационного взаимодействия и идентифицировать уровни, соответствующие люминесцентному переходу. Полученные результаты подтверждают ранее высказанные предположения о проявлении эффекта Яна–Теллера в люминесцентных свойствах атомного кластера Bi_5^{3+} и указывают на принципиальную возможность использования поликатиона Bi_5^{3+} в качестве активного центра люминесценции в ближней ИК-области.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России по государственному контракту от 12.10.2011 г. № 07.514.11.4059 в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dianov E.M.* Bi-doped glass optical fibers: is it a new breakthrough in laser materials? // *J. Non-Cryst. Solids*. 2009. **355**, NN 37–42. 1861–1864.
2. *Fujimoto Y., Nakatsuka M.* Optical amplification in bismuth-doped silica glass // *Appl. Phys. Lett.* 2003. **82**, N 19. 3325–3326.
3. *Arai Y., Suzuki T., Ohishi Y., Morimoto S., Khonthon S.* Ultrabroadband near-infrared emission from a colorless bismuth-doped glass // *Appl. Phys. Lett.* 2007. **90**, N 26. 261110-1–261110-3.
4. *Meng X., Qiu J., Peng M., Chen D., Zhao Q., Jiang X., Zhu C.* Near infrared broadband emission of bismuth-doped aluminophosphate glass // *Optics Express*. 2005. **13**, N 5. 1628–1634.
5. *Peng M., Qiu J., Chen D., Meng X., Zhu C.* Broadband infrared luminescence from $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ glasses doped with Bi_2O_3 // *Optics Express*. 2005. **13**, N 8. 6892–6898.
6. *Ren J., Qiu J., Chen D., Wang C., Jiang X., Zhu C.* Infrared luminescence properties of bismuth-doped barium silicate glasses // *J. Mater. Res.* 2007. **22**, N 7. 1954–1958.
7. *Peng M., Zollfrank C., Wondraczek L.* Origin of broad NIR photoluminescence in bismuthate glass and Bi-doped glasses at room temperature // *J. Phys. Condens. Mater.* 2009. **21**, N 28. 285106.
8. *Sun H.-T., Sakka Y., Gao H., Miwa Y., Fujii M., Shirahata N., Bai Z., Li J.-G.* Ultrabroad near-infrared photoluminescence from $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$ crystal // *J. Mater. Chem.* 2011. **21**, N 12. 4060–4063.
9. *Sun H.-T., Sakka Y., Fujii M., Shirahata N., Gao H.* Ultrabroad near-infrared photoluminescence from ionic liquids containing subvalent bismuth // *Opt. Lett.* 2011. **36**, N 2. 100–102.
10. *Romanov A.N., Fattakhova Z.T., Zhigunov D.M., Korchak V.N., Sulimov V.B.* On the origin of near-IR luminescence in Bi-doped materials (I). Generation of low-valence bismuth species by Bi^{3+} and Bi^0 synproportionation // *Optical Mater.* 2011. **33**, N 2. 631–634.
11. *Romanov A.N., Fattakhova Z.T., Zhigunov D.M., Buchnev L., Korchak V.N., Sulimov V.B.* IR luminescence from subvalent bismuth in phosphate glass and glassceramic matrices: a new insight into the nature of luminescent Bi species // Online Digest of the 2011 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe and the 12th European Quantum Electronics Conference (CLEOo/Europe-EQEC 2011). 22–26 May 2011. Munich, Germany. IEEE Catalog Number: CFP11ECL-ART. ISBN: 978-1-4577-0532-8. CE.P.4 WED.
12. *Romanov A.N., Haula E.V., Fattakhova Z.T., Veber A.A., Tsvetkov V.B., Zhigunov D.M., Korchak V.N., Sulimov V.B.* Near-IR luminescence from subvalent bismuth species in fluoride glass // *Optical Mater.* 2011. **34**, N 1. 155–158.
13. *Romanov A.N., Fattakhova Z.T., Veber A.A., Usovich O.V., Haula E.V., Korchak V.N., Tsvetkov V.B., Trusov L.A., Kazin P.E., Sulimov V.B.* On the origin of near-IR luminescence in Bi-doped materials (II). Subvalent monocation Bi^+ and cluster Bi_5^{3+} luminescence in $\text{AlCl}_3/\text{ZnCl}_2/\text{BiCl}_3$ chloride glass // *Optics Express*. 2012. **20**, N 7. 7212–7220.
14. *Bjerrum N.J., Boston C.R., Smith G.P.* Lower oxidation states of bismuth. Bi^+ and Bi_5^{3+} in molten salt solution // *Inorg. Chem.* 1967. **6**, N 6. 1162–1172.
15. *Ulvenlund S., Bengtsson-Kloo L., Stahl K.* Formation of subvalent bismuth cations in molten gallium trichloride and benzene solutions // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1995. **91**, N 23. 4223–4234.
16. *Романов А.Н., Кондакова О.А., Втюрина Д.Н., Сулимов А.В., Сулимов В.Б.* Расчет параметров возбуждения состояний поликатиона Bi_5^{3+} методом спин-орбитального конфигурационного взаимодействия // *Вычислительные методы и программирование*. 2011. **12**, № 2. 198–204.
17. *Ichikawa K., Yamanaka T., Takamuku A., Glaser R.* Neutron diffraction of homopolyatomic bismuth ions in liquid $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$ and ab initio study of the structure and bonding of the isolated Bi_5^{3+} ion // *Inorg. Chem.* 1997. **36**, N 23. 5284–5290.
18. *Hooke R., Jeeves T.A.* “Direct search” solution of numerical and statistical problems // *J. of the Association for Computing Machinery (ACM)*. 1961. **8**, N 2. 212–229.
19. *Kelley C.* Iterative methods for optimization. Philadelphia: SIAM, 1999.
20. *Powell M.J.D.* On search directions for minimization algorithms // *Mathem. Programming*. 1973. **4**. 193–201.
21. *Werner H.-J., Knowles P.J., Lindh R., Manby F.R., et al.* MOLPRO, version 2006.1 (<http://www.molpro.net>).
22. *Knowles P.J., Werner H.-J.* Internally contracted multiconfiguration-reference configuration interaction calculations for excited states // *Theor. Chim. Acta*. 1992. **84**. 95–103.
23. *Jensen F.* Introduction to computational chemistry. Chichester: Wiley, 2007.

Поступила в редакцию
12.04.2012