

О.В. ГЛУШКОВ, О.Ю. ХЕЦЕЛІУС, А.А. СВИНАРЕНКО,  
Г.В. ІГНАТЕНКО

**ТЕОРЕТИЧНА СПЕКТРОСКОПІЯ ТА  
ДИНАМІКА МОЛЕКУЛЯРНИХ  
СИСТЕМ У ВІЛЬНОМУ СТАНІ ТА В  
ЗОВНІШНЬОМУ  
ЕЛЕКТРОМАГНІТНОМУ ПОЛІ**

Монографія

за редакцією д.ф.-м.н., проф. Глушкова А.В.

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

**О.В. ГЛУШКОВ, О.Ю. ХЕЦЕЛІУС, А.А. СВИНАРЕНКО,  
Г.В. ІГНАТЕНКО**

**ТЕОРЕТИЧНА СПЕКТРОСКОПІЯ ТА  
ДИНАМІКА МОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ У  
ВІЛЬНОМУ СТАНІ ТА В ЗОВНІШНЬОМУ  
ЕЛЕКТРОМАГНІТНОМУ ПОЛІ**

Монографія

за редакцією д.ф.-м.н., проф. Глушкова А.В.

Одеса  
Одеський державний екологічний університет  
2022

УДК 539.182

**Теоретична спектроскопія та динаміка молекулярних систем у вільному T33 стані та в зовнішньому електромагнітному полі:** монографія / О.В. Глушков, О.Ю. Хецеліус, А.А. Свинаренко, Г.В. Ігнатенко; за ред. О.В. Глушкова. Одеса: Одеський державний екологічний університет, 2022. 228 с.

ISBN 978-966-186-251-6

Монографія присвячена викладенню теоретичних основ нової прецизійної кооперативної спектроскопії та нелінійної квантової динаміки молекулярних систем у вільному стані та в інтенсивному зовнішньому електромагнітному полі з урахуванням ефектів кореляції, комбінованих е- $\gamma$ -коливально-ротаційно ядерних переходів. Викладені положення нового теоретичного підходу до розрахунку електронної структури, енергетичних та спектральних параметрів, коливальної структури в фотоелектронних спектрах молекул, який базується на стандартному формалізмі методу функцій Гріна і квазічастинкової Фермі-рідинній теорії функціонала густини. Наведені результати обчислень енергій зв'язку, і рівноважних відстань, спектрів, спектроскопічних факторів, вертикальних потенціалів іонізації, констант зв'язку та коливальної структури фотоелектронних спектрів ряду молекул тощо.

Монографія буде використовуватись для підготовки здобувачів вищої освіти за спеціальностями 104 «Фізика та астрономія», 113 – Прикладна Математика.

**Theoretical spectroscopy and dynamics of molecular systems in a free state and in an external electromagnetic field:** monograph / A.V. Glushkov, O.Y. Khetselius, A.A. Svinarenko, A.V. Ignatenko; edited by A.V. Glushkov. Odesa: Odessa State Environmental University; 2022. 228 p.

The monograph is devoted to the theoretical foundations of new precision cooperative spectroscopy and nonlinear quantum dynamics of molecular systems in the free state and in an intense external electromagnetic field, taking into account the correlation effects of combined e- $\gamma$ - nuclear-vibrational-rotational transitions. There are presented the fundamentals of a new theoretical approach to computing electronic structure, energy and spectral parameters, vibrational structure in photoelectron spectra of molecules, based on the standard formalism of the Green's function method and quasiparticle Fermi-liquid density functional theory. The results of calculations of binding energies and equilibrium distances, spectra, spectroscopic factors, vertical ionization potentials, coupling constants and oscillatory structure of photoelectron spectra of a number of molecules, etc. are presented.

The monograph will be used to prepare the seekers of higher education in the Subject Area of 104 "Physics and Astronomy", 113 - Applied Mathematics.

УДК 539.182

**Відповідальний редактор:**

д-р фіз.-мат. наук, професор Глушков О.В..

**Рецензенти:**

П.О. Кондратенко, д-р фіз.-мат. наук, професор, Національний авіаційний університет (м. Київ), Заслужений діяч науки і техніки України;

О.В. Тюрін, д-р фіз.-мат. наук, професор, Одеський національний університет ім. І. Мечникова,

В.В. Усов, д-р фіз.-мат. наук, професор, Південноукраїнський національний педагогічний університет ім. К. Ушинського

*Рекомендовано до друку рішенням вченої ради Одеського державного екологічного університету Міністерства освіти і науки України (протокол №6 від 30.06.2022 р.)*

ISBN 978-966-186-251-6

© О.В. Глушков, О.Ю. Хецеліус, А.А. Свинаренко,  
Г.В. Ігнатенко, 2022

© Одеський державний екологічний університет, 2023

## ЗМІСТ

Скорочення та умовні позначки, сталі, одиниці:.....	6
ВСТУП.....	8
РОЗДІЛ I ОГЛЯД ОБЧИСЛЮВАЛЬНИХ КВАНТОВО-МЕХАНІЧНИХ МЕТОДІВ СУЧАСНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ МОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ.....	20
1.1 Вступ. Загальна характеристика обчислювальних методів сучасної квантової теорії молекул.....	20
1.2 Деякі фундаментальні положення квантової механіки двохатомних молекул.....	31
1.3 Огляд найбільш фундаментальних проблем сучасної теорії молекулярних систем.....	52
1.4 Висновок до розділу 1.....	60
РОЗДІЛ II НОВИЙ КОМБІНОВАНИЙ МЕТОД ФУНКЦІЙ ГРІНА ТА КВАЗІЧАСТИНКОВОЇ ТЕОРІЇ ФУНКЦІОНАЛА ГУСТИНИ ДО ОПИСУ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ТА СПЕКТРАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ, КОЛИВАЛЬНОЇ СТРУКТУРИ ФОТОЕЛЕКТРОННИХ СПЕКТРІВ ДВОАТОМНИХ МОЛЕКУЛ.....	62
2.1 Вступ. Особливості ефективного методу опису коливальної структури фотоелектронних спектрів.....	62
2.2 Гамільтоніан молекулярної системи. Густина станів у одноквазічастинковому наближенні.....	63
2.3 Узагальнене наближення Седербаум-Домске у багаточастинковій задачі.....	72
2.4 Квазічастинкова фермі-рідинна версія теорії функціонала густини	79
2.5 Висновки до розділу 2.....	88
РОЗДІЛ III НОВИЙ ФОРМАЛІЗМ КВАЗІЧАСТИНКОВОЇ ТЕОРІЇ ЗБУРЕНЬ В ОПТИМІЗОВАНИМ НУЛЬОВИМ КВАЗІЧАСТИНКОВИМ НАБЛИЖЕННЯМ ФУНКЦІОНАЛУ ГУСТИНИ В РОЗРАХУНКАХ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ТА СПЕКТРАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ, СТАЛИХ МОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ.....	90
3.1 Вступні зауваження. Проблема оптимізації базисів і принцип калібрувальної інваріантності.....	90
3.2 Квазічастинкова теорія функціонала густини і урахування обмінно-кореляційних ефектів в розрахунках молекулярних постійних двохатомних молекул.....	91
3.3 Теорія збурень багатоатомних молекул двохатомних молекул: поправки першого, другого та вищих порядків.....	92

3.4 Багаточастинкова теорія збурень двохатомних молекул: оптимізований базис хвильових функцій і принцип калібрувальної інваріантності.....	100
3.5 Метод обчислення енергетичних параметрів двоатомних молекул на основі теорії збурень з ефективним урахуванням релятивістських ефектів в наближенні брейта-паулі.....	102
3.6 Висновки до розділу 3.....	109
<b>РОЗДІЛ 4 РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКУ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ТА СПЕКТРАЛЬНИХ ПАРАМЕТРІВ, МОЛЕКУЛЯРНИХ СТАЛИХ НА ОСНОВІ КОМБІНОВАНОГО МЕТОДУ ФУНКЦІЙ ГРІНА ТА ФУНКЦІОНАЛА ГУСТИНИ І ТЕОРІЇ ЗБУРЕНЬ. КОЛИВАЛЬНА СТРУКТУРИ ФОТОЕЛЕКТРОННИХ СПЕКТРІВ.....</b>	
4.1 Вступ.....	110
4.2 Результати тестових обчислень сил осциляторів та спектроскопічних факторів деяких атомних систем.....	111
4.3 Результати розрахунку енергетичних и спектроскопічних характеристик двохатомних молекул.....	118
4.3.1 Результати розрахунку енергій зв'язку і рівноважних відстаней в молекулах.....	118
4.3.2 Результати розрахунку параметрів димарів лужного елемента <i>K</i> на основі теорії збурень з урахуванням релятивістських поправок і кореляції.....	121
4.4 Застосування комбінованого методу функції гріна і квазічастинкової qr-dft до опису коливальної структури фотоелектронних спектрів двохатомних молекул, молекулярних сталих.....	122
4.5 Результати розрахунку молекулярних постійних і спектроскопічних параметрів двохатомних димерів лужних атомів.....	129
4.6 Розрахунок спектроскопічних параметрів молекули <i>AGH</i> з урахуванням релятивістських поправок.....	142
4.7 Висновки до розділу 4.....	144
<b>РОЗДІЛ V ЛАЗЕРНА ЕЛЕКТРОН -<math>\gamma</math>- ЯДЕРНА СПЕКТРОСКОПІЯ ДВОХАТОМНИХ ТА БАГАТОАТОМНИХ МОЛЕКУЛ: КВАЗІЧАСТИНКОВА ТЕОРІЯ ФУНКЦІОНАЛУ ГУСТИНИ ДЛЯ ОПИСУ КООПЕРАТИВНИХ ЕЛЕКТРОН -<math>\gamma</math>- КОЛИВАЛЬНО- РОТАЦІЙНИХ ЯДЕРНИХ ПЕРЕХОДІВ.....</b>	
5.1 Вступні зауваження. Оптика та спектроскопія кооперативних процесів.....	147

5.1.1 Вступні зауваження.....	147
5.1.2 Фізика кооперативних електрон гамма ядерних процесів в молекулярних системах. Огляд найпростіших теоретичних моделей.....	148
5.2 Квантова теорія випромінювання або поглинання $\gamma$ - кванта ядром молекули. Квазічастинкова теорія функціонала густини і тз з нульовим наближенням функціоналу густини.....	151
5.2.1 Квантово-механічна теорія для двоатомних молекул.....	151
5.2.2 Квантово-механічна теорія кооперативних переходів для багатоатомних молекул.....	157
5.3 Результати розрахунку спектра $\gamma$ випромінювання і поглинання ядра $^{127}\text{I}$ в молекулі $\text{H}^{127}$ і, ядра $^{188}\text{Os}$ в молекулі $\text{OSO}_4$ і ядра $^{191}\text{Ir}$ в молекулі $\text{IRO}_4$ .....	161
5.4 Висновки до розділу 5.....	165
<b>РОЗДІЛ VI ТЕОРЕТИЧНА СПЕКТРОСКОПІЯ ТА ДИНАМІКА МОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ В ЗОВНІШНЬОМУ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОМУ ПОЛІ З УРАХУВАННЯМ ЕФЕКТІВ ОПТИЧНОГО ХАОСУ: НОВИЙ КВАНТОВИЙ ПІДХІД.....</b>	
6.1 Вступні зауваження.....	167
6.2 Регулярна і хаотична динаміка двохатомної молекули, що взаємодіє з резонансним електромагнітним полем.....	171
6.2.1 Класичний підхід до хаотичної динаміці молекули в резонансному електромагнітному полі.....	171
6.2.2 Квантово-динамічне моделювання двохатомної молекули в резонансному електромагнітному полі. новий підхід.....	174
6.3 Хаос-геометричний підхід до аналізу і моделювання нелінійної динаміки молекулярних систем в електромагнітному полі.....	175
6.4 Спектроскопія та динаміка двохатомних молекул у резонансному електромагнітному полі.....	180
6.4.1 Молекула ZRO в електромагнітному полі.....	180
6.4.2 Молекула GEO в електромагнітному полі.....	183
6.4.3 Молекула PBO в електромагнітному полі.....	185
6.5 Висновки до розділу 6.....	187
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>189</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>196</b>

### **Скорочення та умовні позначки, сталі, одиниці:**

АС – автоіонізаційний стан  
ДКС (DKS) – Дірака-Kohn-Sham (Dirac-Kohn-Sham) метод  
ДФ (DF) - Дірака-Фока (Dirac-Fock) метод  
ЕП (EA) – енергетический подход (energy approach)  
КЕД (QED) – квантово-електродинамічний (quantum electrodynamics)  
КС(КS) – Коn-Шэмовский (Kohn-Sham ...потенциал)  
МДФ (MDF) – мега Дірака-Фока (mega Dirac-Fock) метод  
МКДФ (MCDF) - багатоконфігураціоне наближення Дірака-Фока  
МКХФ (MCHF) – багатоконфігураціоне наближення ХФ (Hartree-Fock)  
МП (MP) – модельний потенціал (model potential)  
ОДФ (ODF) – оптимізований Дірака-Фока (optimized Dirac-Fock) метод  
ПП(PP) – псевдопотенціал (pseudopotential)  
РХФ (RHF) – релятивістський метод Хартрі-Фока (Hartree-Fock)  
ССП (SCF)– самоузгоджене поле  
ТЗ (PT) – теорія збурень (perturbation theory)  
ФГ (GF) – функція Гріна (Green's function),  
ФП (DF) – функціонал густини,  
ХФ (HF) – Хартрі-Фока (Hartree-Fock) метод  
ХФР(HFR)– Хартрі-Фок-Рутаана (метод)  
AS- AutoStructure  
BP –Брейта-Паулі (наближення)  
DFT -density functional theory (теорія функціоналу густини),  
GRASP - general-purpose relativistic atomic structure package  
MCQD – багатоканальний метод квантового дефекта  
MBPT – багаточастинкова теорія збурень (many-body perturbation theory)  
PT-EA – теорія збурень-енергетичний подход  
RCI (VB) - валентних зв'язків (релятивістський метод) з конфігураційною взаємодією (relativistic configuration interaction- valent bonds),  
RMBPT – релятивістська багаточастинкова теорія збурень (relativistic many-body perturbation theory)  
RM - Rosen-Morse  
RKR - Rydberg-Klein-Rees

**Одиниці.** Всюди, де не зазначено, використані атомні одиниці:  $e = 1$ ,  $\hbar = 1$ ,  $m = 1$  (в цих од.  $c = 137,03597$ ). Атомні довжини, часу, швидкості:  $\hbar^2/me^2 = 5,291773 \cdot 10^{-11}$  м,  $\hbar^3/me^4 = 2,4189 \cdot 10^{-17}$  с,  $e^2/\hbar = 2,1877 \cdot 10^6$  м/с. Атомна од. енергії (а.о.е.)  $me^4/\hbar^2 = 2Ry = 27,2116$  еВ =  $4,3598 \cdot 10^{-18}$  Дж =  $2,19475 \cdot 10^5$  см<sup>-1</sup> ( $me^4/2\hbar^2 = Ry$ - Рідберг). Енергія в кулонівських одиницях (к.о.): 1 к.о.е. =  $Z^2$  а.о.е. ( $Z$  – заряд ядра атома). Релятивістські одиниці:  $\hbar = 1$ ,  $c = 1$ ,  $m = 1$ ,  $e^2 = 1/137,03597$ .

**Фундаментальні сталі:**

Швидкість світла  $c = 2,997925 \cdot 10^8$  м/с;

Елементарний заряд  $e = 1,60219 \cdot 10^{-19}$  Кл;

Маса електрона  $m = 9,1095 \cdot 10^{-31}$  кг;

Постійна Планка  $\hbar = 1,05459 \cdot 10^{-34}$  Дж·с;

Постійна Рідберга  $R_\infty = 1,0973732 \cdot 10^7$  м<sup>-1</sup>;

Постійна тонкої структури  $\alpha = e^2/\hbar c, 1/\alpha = 137,03597$ ;

Борівський радіус  $\hbar^2/me^2 = 0,5291773$  Å.



## ВСТУП

На теперішній час оптика та спектроскопія звичайних молекулярних, а також комбінованих та гібридних фотон-атом-молекулярних систем, і, як її частина, фотоелектронна спектроскопія (ФЕС), відноситься до одного з інтенсивно розвиваємих напрямків сучасної оптики та спектроскопії, що по-перше, пов'язано із з використанням у відповідних експериментальних дослідженнях принципово нових методів та технологій, зокрема, на основі нових потужних джерел лазерного випромінювання, по-друге, із різко зростаючим теоретичним та прикладним значенням відповідних донних по енергетичним та спектральним властивостям звичайних молекулярних (двоатомні та багатоатомні молекули), а також комбінованих та гібридних фотон-атом-молекулярних систем, тобто молекул у полі інтенсивного електромагнітного випромінювання для багаточисленних фізичних та інших додатків та застосувань.

Авжеж до числа таких додатків відносять цілі комплекси завдань в сучасній атомній і молекулярній оптиці і спектроскопії, лазерній, гразерній фізиці й квантовій електроніці, астрофізиці й астроспектроскопії, навіть фізиці ядра й прискорювачів, фізиці плазми, у т.ч. діагностики низько-температурної плазми, молекул атмосферних газів) та фізиці зіткнень, фізиці іонізованих газів і т.п.

Причому у більшості випадків до вимагаємої спектральної інформації відносяться як набори стандартних енергетичних та спектроскопічних характеристик молекул (потенціалі іонізації та збудження, спектри збуджених станів, потенціальні енергетичні криві, спектроскопічні молекулярні сталі, дипольні моменти, параметри коливальної та ротаційної структури спектрів тощо), так і принципово нові параметри, що характеризують нові явища і ефекти за участю суттєво багатоелектронних атомних та молекулярних систем у зовнішньому електромагнітному полі, у тому числі характеристики оптичного хаосу, ймовірності кооперативних електронно-коливально-ротаційно-ядерних переходів при  $\gamma$ - випромінюванні й поглинанні ядра в молекулах, взагалі, як повільних, так і швидких, як низько-, так і високо-енергетичних процесів за участю електронів, фотонів, молекул.

Принципово новий напрямок у сучасній молекулярній спектроскопії пов'язаний із дослідженням нових принципів прецизійної діагностики як молекул атмосферних газів, взагалі низько температурної плазми, і так

званої ультрахолодної (кріогенної) плазми, причому інтерес до якої в останні роки прийняв безпрецедентний характер.

Справа у тому, що дослідження елементарних атомно-молекулярних процесів та несподіваних спектральних ефектів в ультрахолодній плазмі (зокрема, холодних димерів лужних атомів) вже привело як до зміни традиційних уявлень про механізми й типи хімічного зв'язку у молекулах, так і до виникнення резонансних станів в у досить складних молекулярних спектрах.

Всі нові можливі застосування холодних молекулярних систем потребують знання основних спектральних властивостей, зокрема, даних про міжатомні потенціали, потенціальні енергетичні криві, молекулярні сталі, ймовірності процесів радіаційного та безрадіаційного розпаду молекулярних станів тощо.

Також слід особливо прокоментувати можливі нові ефекти спектроскопії молекулярних систем в інтенсивному електромагнітному полі, які супроводжуються феноменом детерміністичного оптичного хаосу, лазерної (гразерної) електрон- $\gamma$ -ядерної спектроскопії багатоелектронних молекулярних систем.

Проблематика з оптичним квантовим хаосом раніше розглядалася виключно з точки зору теорії та динаміки класичних систем. На теперішній час являється принципово актуальним розвиток відповідних послідовних квантових теорій оптичного хаосу для молекулярних систем в інтенсивному електромагнітному полі. Авжеж заслуговують на обов'язковий додатковий аналіз й можливості подальшого дослідження: передбачення властивостей нових гібридних молекулярних систем, відкриття нових особливостей елементарних атомно-молекулярних процесів у кріогенній плазмі, нових оптичних та спектральних явищ та ефектів в молекулярній спектроскопії, індукованих зовнішнім лазерним випромінюванням тощо.

Сучасна молекулярна оптика та спектроскопія має у своєму теоретичному та обчислювальному арсеналі досить величезну кількість різноманітних теоретичних підходів до обчислення енергетичних та спектроскопічних характеристик молекул (потенціали іонізації та збудження, спектри збуджених станів, потенціальні енергетичні криві, спектроскопічні молекулярні сталі, дипольні моменти, параметри коливальної та ротаційної структури спектрів тощо).

Серед них особливо слід відзначити та виділити такі відомі потужні й послідовні підходи як методи самоузгодженого поля типу Hartree-Fock-Roothaan (HFR), Hartree-Fock-Slater (HFS),  $X_\alpha$  -метод, у багато- та навіть мега-конфігураційних версіях, метод функціоналу густини (DFT) у багаточисленних реалізаціях, метод функцій Гріна (GF), coupled-cluster theories (CCT; метод зв'язаних кластерів), методу валентних зв'язків (RCI-VB) з конфігураційною взаємодією і різноманітні версії формалізму теорії збурень (PT) тощо.

Для більшості з вказаних методів, крім нерелятивістських версій, розвинуті та реалізовані й релятивістські методології.

Особливо відзначимо програму BERTHA , яка втілює нову релятивістську теорію для молекулярних структур на принципах квантової електродинаміки. Це призводить до досить простої та прозорої форми самоузгоджених рівнянь типу Dirac-Hartree-Fock-Breit (DHFV) разом з алгоритмами обчислення молекулярних властивостей, поправок на електронну кореляцію та ефектів квантової електродинаміки вищого порядку. Рівняння DHFV вирішуються прямим методом, заснованим на релятивістському узагальненні алгоритму McMurchie-Davidson для молекулярних інтегралів, що зберігає обчислювальні потужності, особливо у порівнянні з нерелятивістськими обчисленнями.

Слід також зазначити, що метод зв'язаних кластерів в останні роки отримав широке використання та став потужним теоретичним інструментом для впровадження миттєвих ефектів електронної кореляції, які не включені в наближення середнього поля.

Тем не менш, не дивлячись на досить видатні результати, отримані на основі перелічених підходів , їх застосування для розв'язання нових класів молекулярної оптики та спектроскопії (див. вище), а також обчислення стандартних наборів молекулярних сталих, параметрів для молекул, у разі наявності зовнішнього електромагнітного поля, зіштовхується із цілим рядом труднощів.

Принципово важливими тут стають як традиційні проблеми, пов'язані з прецизійним урахуванням багато-квазічастинкових (QP) обмінно-кореляційних ефектів, якість використаних базисів електронних орбіталей, безумовним виконанням принципу калібрувальної інваріантності в обчисленнях характеристик молекулярних систем, так і нові проблеми, пов'язані з необхідністю розробки нових послідовних, адекватних квантово-механічних підходів до обчислення характеристик

молекул у відповідних (напр., оптично-кооперативних процесах та явищах, у тому числі, за участю зовнішнього поля лазерного випромінювання) явищах оптичного хаосу тощо.

Шукана монографія присвячена викладенню теоретичних основ кооперативної спектроскопії та нелінійної квантової динаміки молекулярних систем у вільному стані та в інтенсивному зовнішньому електромагнітному полі з урахуванням ефектів кореляції, хаосу та кооперативних переходів, розвитку нового послідовного, прецизійного підходу до розрахунку електронної структури, енергетичних та спектральних параметрів, коливальної структури фотоелектронних спектрів, кооперативних електрон- $\gamma$ -коливально-ротаційно-ядерних переходів в спектрах молекул, моделювання хаотичної динаміки двоатомних молекул у зовнішньому електромагнітному полі.

Особливу увагу в книзі приділено таким класам наукових задач:

- розробити новий кооперативний теоретичний підхід до розрахунку електронної структури, енергетичних та спектральних параметрів, коливальної структури в фотоелектронних спектрах молекул, який базується на стандартному формалізмі методу GF і квазічастинковій Фермі-рідинній теорії функціонала густини;

- розробити нові процедури забезпечення послідовного урахування складних обмінно-кореляційних ефектів, у т.ч., ефектів поляризаційної взаємодії, екранування валентних квазічастинок, енергетичної залежності масового оператора квазічастинок тощо;

- розвинути та реалізувати нові ефективні процедури обчислення вертикальних потенціалів іонізації, спектроскопічних факторів, сталих зв'язку, параметрів коливальної структури фотоелектронних спектрів двоатомних молекул;

- розвинути нову версію формалізму багаточастинкової теорії збурень із оптимізованим QR наближенням DFT та послідовним, прецизійним урахуванням складних багаточастинкових обмінно-поляризаційних поправок;

- розробити та реалізувати процедуру побудови оптимізованого одно-QR уявлення й відповідно оптимізованих базисів квазічастинкових орбіталей за умови максимального дотримання принципу калібрувальної інваріантності;

- провести тестові обчислення енергетичних параметрів атомних систем (з метою перевірки якості базису орбіталей, ефективності нових

схем урахування обмінно-кореляційних поправок), зокрема, амплітуд, сили осциляторів для ряду переходів для Na-подібних атомних іонів, атомів лужних елементів, спектроскопічних факторів  $F^*$  для зовнішніх оболонок ряду атомів;

- провести обчислення енергій зв'язку, рівноважних відстаней, спектроскопічних факторів, вертикальних потенціалів іонізації, констант зв'язку та коливальної структури фотоелектронних спектрів ряду молекулярних систем, зокрема, двоатомних молекул  $C_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$ ,  $CO$ ,  $CH$ ,  $NF$  тощо;

- розвинути нову версію квантово-механічного підходу в спектроскопії кооперативних електрон- $\gamma$ -коливально-ротаційно-ядерних переходів в спектрах дво- і багато-атомних молекул при випромінюванні (поглинанні)  $\gamma$ -кванта ядром;

- розробити новий підхід до обчислення ймовірностей коливально-ротаційно-ядерних переходів при  $\gamma$ - випромінюванні (поглинанні) ядра в молекулі, в межах квазічастинкової версії методу функціонала густини Кона-Кема;

- провести обчислення спектрів гамма випромінювання і поглинання ядром для молекул  $H^{127}I$ ,  $H^{79}Br$ , деяких димерів лужних атомів, деяких п'ятитомних молекул;

- розробити новий неемпіричний підхід до обчислення енергетичних, поляризаційних параметрів двоатомних молекул в інтенсивному електромагнітному полі у наближенні функціоналу густини;

- адаптувати та узагальнити нову версію квантово-динамічного формалізму до моделювання хаотичної динаміки двоатомних молекул в полі з використанням методів теорії хаосу;

- провести обчислення спектральних параметрів, динамічних, топологічних інваріантів для молекул  $ZrO$ ,  $PbO$ ,  $GeO$  у лінійно поляризованому полі високої інтенсивності (до  $28 \text{ Гвт/см}^2$ ).

- дослідити наявність елементів хаосу у часових серіях поляризації для вивчаємих двоатомних молекул в лінійно поляризованому електромагнітному полі;

Наукова новизна представлених в книзі результатів пов'язана із розвитком нового наукового напрямку в теоретичній молекулярній оптиці та спектроскопії, зокрема, теоретичної кооперативної спектроскопії та нелінійної квантової динаміки молекулярних систем у вільному стані та в інтенсивному зовнішньому електромагнітному полі з урахуванням ефектів

кореляції, хаосу та комбінованих е-γ-коливально-ротаційно ядерних переходів, і полягає у наступному:

1. Вперше в спектроскопії двоатомних (багатоатомних) молекул у вільному стані розвинений новий кооперативний теоретичний підхід до розрахунку електронної структури, енергетичних та спектральних параметрів, коливальної структури в фотоелектронних спектрах молекул на основі комбінації формалізму GF і квазічастинкової Фермі-рідинній DFT, розвинута нова ефективна процедура визначення функції густини станів, яка описує коливальну структуру в молекулярних фотоелектронних спектрах в рамках нового комбінованого підходу функцій Гріну та квазічастинкової версії DFT;

2. Розроблені нові ефективні процедури обчислення вертикальних потенціалів іонізації, спектроскопічних факторів, сталих зв'язку та параметрів коливальної структури фотоелектронних спектрів двоатомних молекул з послідовним та прецизійним урахуванням ефектів кореляції і реорганізації в рамках комбінованого підходу функцій Гріну та квазічастинкової версії DFT;

3. Розроблений новий теоретичний підхід до розрахунку електронної структури, енергетичних та спектральних параметрів, потенційних енергетичних кривих, молекулярних сталих, в основі якого лежить нова версія формалізму багаточастинкової теорії збурень із вперше оптимізованим квазічастинковим фермі-рідинним наближенням DFT та послідовним, кількісно прецизійним урахуванням складних багато-QP обмінно-поляризаційних поправок;

4. Вперше розвинутий новий формалізм багаточастинкової теорії збурень з оптимізованим квазічастинковим фермі-рідинним наближенням DFT до опису електронної структури молекул, включаючи урахування релятивістських поправок до енергії двоатомних молекул у наближенні Брейта-Паулі, і в її рамках вперше розвинуто нову ефективну процедуру побудови оптимізованого одноквазічастинкового уявлення й відповідно оптимізованих базисів квазічастинкових орбіталей за умови максимального дотримання фундаментального принципу калібрувальної інваріантності;

5. На основі нового комбінованого підходу функцій Гріну та квазічастинкової версії DFT та теорії збурень проведені обчислення енергій зв'язку, рівноважних відстаней, спектроскопічні фактори остовних ( $F_{sp}^c$ ) і валентних оболонок ( $F_{sp}^v$ ) для молекул  $C_2, N_2, O_2, F_2$ , а

також димерів інертних газів Ar, Kr, Xe тощо, й показано, що внески як більш вагомих внутрішньо-остовних кореляцій, так й внутрішньовалентних є надто важливими для досягнення адекватного ступеню опису параметрів молекул; також аналіз отриманих даних вказує на наявність сильних кореляційних ефектів для важких молекул, зокрема, можливу колективізацію оболонок  $n\delta^2_g$ , наявність «тіньових» станів в молекулах, з якими відбувається сильне змішування і яким передається сила вихідного рівня, «частина спектрофактору»  $(1 - F_{sp})$ ;

6. На основі нового комбінованого підходу функцій Гріну та квазічастинкової версії DFT проведені обчислення вертикальних потенціалів іонізації, констант зв'язку та коливальної структури фотоелектронних спектрів ряду молекулярних систем, зокрема, двохатомних молекул  $N_2$ , CO, CH, HF і виявлено, що послідовний максимально прецизійний урахування обмінно-кореляційних ефектів, ефектів реорганізації в рамках комбінованої теорії призводить до досить істотного поліпшення згоди теоретичних та експериментальних даних як по потенціалам іонізації, так й фотоелектронним спектрам взагалі.

7. Вперше наведені результати обчислення зі спектроскопічною точністю в рамках нового комбінованого підходу функцій Гріну та квазічастинкової версії DFT та теорії збурень енергетичних та спектральних параметрів, молекулярних сталих, дипольних моментів, радіаційних ширин для цілої низки станів двоатомних молекул з атомами лужних елементів, зокрема, Na, Cs, Rb, Cs і показано, що послідовний максимально прецизійний урахування обмінно-кореляційних ефектів, ефектів реорганізації в рамках комбінованої теорії призводить до досить істотного поліпшення згоди теоретичних та експериментальних даних щодо обчислених енергетичних та спектральних параметрів, причому частина спектральних даних отримана в даній роботі вперше;

8. Вперше розвинуто новий послідовний, квантово-механічний підхід в спектроскопії кооперативних електрон- $\gamma$ -коливально-ротаційно-ядерних переходів в спектрах двоатомних та багатоатомних молекул, побудований на принципах квантової теорії випромінювання та квазічастинкової теорії функціоналу густини, і який має унікальні перспективи для застосування в нових областях сучасної молекулярної оптики та спектроскопії, пов'язаних із дослідженнями зовнішнього впливу на молекули полів інтенсивного лазерного (разерного, гразерного) випромінювання;

9. Вперше розвинуто нову теорія обчислення спектра  $\gamma$ -випромінювання і поглинання ядра в молекулярних системах, ймовірностей коливально-ядерних переходів при  $\gamma$ -випромінюванні (поглинанні) ядра в молекулі, яка базується на використанні оптимізованої фермі-рідинної версії методу функціонала густини Кона-Кема для опису електронної структури молекул;

10. Вперше отримано прецизійні дані для спектрів гамма-випромінювання і поглинання ядра (ймовірності коливально-ротаційно-гамма-ядерних переходів), зокрема, для молекул  $\text{H}^{127}\text{I}$  (енергія гамма-переходу в ядрі  $^{127}\text{I}$ :  $E^{(0)}_{\gamma}=203 \text{ keV}$ ),  $\text{H}^{79}\text{Br}$  (енергія гамма-переходу в ядрі  $^{79}\text{Br}$   $E^{(0)}_{\gamma}=217 \text{ keV}$ ),  $^{85}\text{Rb}$   $^{133}\text{Cs}$ , (енергія гамма-переходу в ядрі  $^{133}\text{Cs}$   $E^{(0)}_{\gamma}=81 \text{ keV}$ ) та інших, причому на прикладі димерів лужних елементів вказано на принципово нові можливості розвитку кооперативної лазерної  $e$ - $\gamma$ -коливально-ротаційно-ядерної спектроскопії ультрахолодних (кріогенна рідбергівська плазма) лужних атомів та димерів у рідбергівських станах;

11. Вперше в рамках нового підходу отримані прецизійні дані для ймовірностей коливально-ротаційно-ядерних переходів при  $\gamma$ -випромінюванні та поглинанні ядром  $^{188}\text{Os}$  ( $E^{(0)}_{\gamma}=155 \text{ keV}$ ) у молекулі  $\text{OsO}_4$  і при гамма-випромінюванні і поглинанні ядром  $^{191}\text{Ir}$  ( $E^{(0)}_{\gamma}=82 \text{ keV}$ ) у молекулі  $\text{IrO}_4$ ; причому частина спектральних даних отримано взагалі вперше;

12. Розвинуті нові методи обчислення спектрів гамма-випромінювання і поглинання ядром в дво- та багато-атомних молекулах у сукупності закладають основи нового напрямку в теоретичній спектроскопії молекул, що лежить на стику квантової теорії випромінювання, спектроскопії молекул, атомної оптики і теорії ядра, а саме: лазерної (разерної, гразерної) електрон-  $\gamma$  -ядерної спектроскопії молекул.

13. Вперше в спектроскопії молекул у зовнішньому електромагнітному полі розроблений новий підхід до обчислення енергетичних, та поляризаційних параметрів двоатомних молекул в інтенсивному електромагнітному полі з використанням теорії нестационарного рівняння Шредінгера з потенціалом двоатомних молекул у наближенні функціоналу густини;

14. Вперше представлені нові дані по енергетичним та спектральним параметрам двоатомних молекул  $\text{GeO}$ ,  $\text{ZrO}$ ,  $\text{PbO}$ , часовим серіям рядів населеності коливальних рівнів, наведеної поляризації для  $\text{GeO}$ ,  $\text{ZrO}$ ,  $\text{PbO}$  в



лінійно поляризованому електромагнітному полі інтенсивності до  $28 \text{ ГВт/см}^2$ ;

15. Вперше розвинуто нову комбіновану версію квантово-динамічного формалізму на основі нестационарної теорії рівняння Шредінгера в наближенні DFT та апарату аналізу, моделювання, прогнозування часових рядів поляризаційних та інших характеристик молекул з використанням методів теорії хаосу та динамічних систем (тест Gottwald-Melbourne, метод кореляційного інтегралу, фрактальний та мультифрактальний формалізм, алгоритми середньої взаємної інформації, хибних найближчих сусідів, сурогатних даних, методи аналізу на основі показників Ляпунова, ентропії Колмогорова, спектра потужності, моделі нелінійного прогнозу на основі алгоритмів оптимізованих передбачених траєкторій, B-сплайнових апроксимацій) та застосовано до моделювання хаотичної динаміки двоатомних молекул в інтенсивному електромагнітному полі з імплементацією в нестационарну теорію;

16. Представлені нові дані обчислень параметрів молекулярної динаміки, динамічних та топологічних інваріантів (кореляційна розмірність, розмірність Вкладення, розмірність Каплана-Йорка, показники Ляпунова, ентропія Колмогорова і т.д.) для низки молекулярних двоатомних систем  $\text{GeO}$ ,  $\text{ZrO}$ ,  $\text{PbO}$  в лінійно поляризованому електромагнітному полі інтенсивності до  $28 \text{ ГВт/см}^2$ , причому для молекул  $\text{ZrO}$ ,  $\text{PbO}$  вперше відкрито явище хаосу (наявність низько-вимірною атрактору) у часових серіях поляризації в зовнішньому лінійно поляризованому електромагнітному полі.

Практичне значення представлених в книзі результатів полягає у наступному. Розвинені в роботі нові методи до опису широкого набору різних спектральних характеристик, явищ і ефектів за участю суттєво багатоелектронних атомних та молекулярних систем у різних класах завдань теоретичної атомно-молекулярної спектроскопії і отримані вперше в переважній більшості нові спектроскопічні дані по потенціалам іонізації, сталим зв'язку й параметрам коливальної структури ФЕС ряду молекул, ймовірностям коливально-ротаційно-ядерних переходів при  $\gamma$ -випромінюванні та поглинанні ядра в молекулі для випадків як повільних, так і швидких, як низько-, так і високо-енергетичних процесів за участю електронів, фотонів, молекул, що представляє очевидний колосальний інтерес для безлічі додатків у сучасній атомній і молекулярній оптиці і спектроскопії, лазерній фізиці й квантовій електроніці, астрофізиці й

астроспектроскопії, навіть фізиці ядра й прискорювачів, фізиці плазми, фізиці зіткнень, фізиці іонізованих газів і т.ін.

Нові ефекти спектроскопії молекул в інтенсивному електромагнітному полі, які супроводжуються феноменом детерміністичного оптичного хаосу та лазерна (разерна, гразерна) електрон-  $\gamma$ -ядерна спектроскопія багатоелектронних молекулярних систем відкривають можливості розвитку принципово нових методів експериментального й теоретичного (на рівні комп'ютерного моделювання) фундаментальних характеристик в цілому атомно-молекулярних систем, зокрема, ядер у складі таких систем, нових методів зондування просторової структури молекулярних орбіталей, діагностику (наприклад, на основі таких технологій типу тритієвого зонду), перевірки різних теоретичних моделей у квантовій фізиці (оптиці та спектроскопії) молекул.

Авжеж варто вказати і на можливості подальшого розвитку нових підходів у створенні та передбаченні властивостей нових гібридних молекулярних систем, відкритті нових особливостей елементарних атомно-молекулярних процесів, нових оптичних та спектральних явищ та ефектів в молекулярній оптиці та спектроскопії, індукованих зовнішнім лазерним (разерним, гразерним ) випромінюванням тощо.

Головні результати, представлені у книзі, були представлені та докладно обговорювались на таких наукових конференціях, конгресах, школах:

4th International Scientific and Technical Conference "Sensor Electronics and Microsystem Technologies" (Odessa, Ukraine, 2010);

5<sup>th</sup> Chaotic Modeling and Simulation International Conference (CHAOS 2012, Athens, Greece);

International Conference "Geometry in Odessa – 2012 (Odessa, Ukraine, 2012.); The XIX International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology. (Taipei, Taiwan, China, 2014);

22<sup>nd</sup> International Conference on Spectral Line Shapes (UT Space Institute, Tennessee, USA, 2014);

XXVI IUPAP Conference on Computational Physics (Boston, Massachusetts, USA, 2014);

XX International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology (Varna, Bulgaria, 2015); XXIX International Conference on Photonic, Electronic, and Atomic Collisions (ICPEAC, Toledo, Spain, 2015);

International Conference on Quantum Geometry, Dynamics and Spectroscopy (Odessa, Ukraine, 2015); International Nuclear Physics Conference (Adelaide, Australia, 2016);

5<sup>th</sup> Heavy Ion Accelerator Symposium for Fundamental and Applied Research (INCP Satellite, Canberra, Australia, 2016);

8<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Highly Charged Ions (HCI 2016; Kielce, Poland, 2016); 13<sup>th</sup> SPARC Topical Workshop Jagiellonian University (Kraków, Poland, 2016);

23<sup>rd</sup> International Conference on Spectral Lines Shapes (Torun, Poland, 2016);

International Young Scientists (and workshop) Symposium on Optics of Multicharged Ions and New Ionic Technologies (Odessa, Ukraine, 2016); 28<sup>th</sup> IUPAP Conference on Computational Physics (Gauteng, South Africa, 2016); International Conference “Geometry in Odessa-2016” (Odessa, Ukraine, 2016); XXI International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology (QSCP-XXI; Vancouver, BC, Canada, 2016);

29<sup>th</sup> IUPAP Conference on Computational Physics (Paris, France, 2017), International Conference on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Mathematics (QSCPM-2018; Odessa, Ukraine, 2018);

XXX IUPAP Conference on Computational Physics (Davis, USA, 2018); International Conference on Spectral Line Shapes (ICSLS, Dublin, Ireland, 2018); 50th Anniversary Conference of European Group on Atomic Systems (Torun, Poland, 2018); 23rd International Workshop on Quantum Systems In Chemistry, Physics, and Biology (QSCP-XXIII, Kruger Park, South Africa, 2018); 31st International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC 2019, Deauville, France, 2019);

15<sup>th</sup> International Conference “Dynamical Systems - Theory and Applications” (Lodz, Poland, 2019); XXIV International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology (QSCP-XXIV; Odessa, Ukraine, 2019; здобувач був членом оргкомітету); IV International Conference “Advances in Atomic, Nuclear and Laser Optics and Spectroscopy” (Odessa, Ukraine, 2020),

а також та наукових семінарах інституту математики, фізики та інформатики і науково-дослідного інституту фізики Одеського національного університету ім. І. Мечникова, Національного університету “Одеська політехніка”, Одеського державного екологічного університету, а також Технічного університету Софії (Болгарія), Торунь (Польща),

International Centre on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology (Odessa), International Centre on Quantum Optics & Laser Physics (Odessa), тощо.

Автори вважають своїм приємним обов'язком висловити глибоку подяку лауреату Нобелівської премії Walther Kohn за цінні поради та корисні обговорення в плані розвитку методу комбінованого методу функцій Гріна та функціоналу густини Kohn-Sham, за корисне рецензування важливі коментарі та поради заслуженому діячу науки і техніки України, доктору фізико-математичних наук, професору Петру Олексійовичу Кондратенку (Національний авіаційний університет, м. Київ), доктору фізико-математичних наук, професору Олександрі Валентиновичу Тюріну (Одеський національний університет ім. І. Мечникова), доктору фізико-математичних наук, професору Валентину Валентиновичу Усову (Південноукраїнський національний педагогічний університет ім. К. Ушинського, м. Одеса).

# РОЗДІЛ I

## ОГЛЯД ОБЧИСЛЮВАЛЬНИХ КВАНТОВО-МЕХАНІЧНИХ МЕТОДІВ СУЧАСНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ МОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ

### 1.1 Вступ. Загальна характеристика обчислювальних методів сучасної квантової теорії молекул

Як вказано у вступній частині, оптика та спектроскопія звичайних молекулярних, а також комбінованих та гібридних електрон-іон-фотон-атом-молекулярних систем, і, як її частини, фотоелектронна спектроскопія, спектроскопія електрон-коливально-ротаційних переходів тощо відносяться до напрямків сучасної оптики та спектроскопії, які інтенсивно розвиваються.

Причини, що мотивують такий розвиток, це - по-перше, використання у відповідних експериментальних дослідженнях принципово нових методів та технологій, зокрема, на основі нових потужних джерел лазерного випромінювання, колайдерів, прискорювачів.

А по-друге, різко зростаюче теоретичне та прикладне значення відповідних даних щодо енергетичних та спектральних властивостей звичайних молекулярних (двохатомні та багатоатомні молекули), а також комбінованих та гібридних фотон-атом-молекулярних систем, тобто молекул у полі інтенсивного електромагнітного випромінювання для численних фізичних та інших додатків і застосувань.

Авжеж, слід зазначити, що сучасна оптика та спектроскопія молекулярних, а також комбінованих та гібридних фотон-атомних-молекулярних систем мають у своєму теоретичному та обчислювальному арсеналі досить величезну кількість різноманітних теоретичних підходів до обчислення енергетичних та спектроскопічних характеристик молекул (потенціали іонізації та збудження, спектри збуджених станів, потенціальні енергетичні криві, спектроскопічні молекулярні сталі, дипольні моменти, параметри коливальної та ротаційної структури спектрів тощо) (див., напр., [112-131,141,147-149,154-156, 165,166]). До сказаного слід також додати групу характеристик молекулярних систем, що описують кооперативні електрон-коливально-ротаційні процеси.

Як відомо, фізика взаємодії електронів з коливаннями атомних ядер в

молекулярних системах представляє вкрай цікавою і багатою на різні фізичні ефекти (див., напр., [112-131,141,147-149,154-156, 165,166]). Тут можна відзначити велику область резонансних зіткнень електронів з молекулами, які є одним з найбільш ефективних способів передачі енергії від електронного руху до ядерного. У наступному розділі формулюється послідовна квантово-механічна теорія кооперативних електрон-гамма-ядерних процесів в молекулярних системах.

Хоча спроби розвитку послідовної квантово-механічної теорії, що описує фізику взаємодії електронів з коливаннями атомних ядер в молекулярних системах робилися на основі стандартних квантово-хімічних підходів з імплементацією найпростіших моделей коливань ядер, в більшості випадків мова йшла про одновимірної ядерної динаміці (див., напр., [112-131,141,147-149,154-156, 165,166]). Область електрон-молекулярного розсіювання розвивалася і експериментально, і теоретично таким чином, що явища коливального збудження і диссоціативного прилипання та т.і. спочатку описувалися для двохатомних молекул, і далі природно узагальнювались на випадок багатоатомних молекул з використанням одновимірних або одномодових моделей ядерного руху.

Неважко зрозуміти, що перші роботи з квантової теорії молекул фактично з'явилися одночасно з розвитком основ квантової механіки в 20-х роках минулого сторіччя. В останні кілька десятиліть методи квантової механіки молекул розвивалися і реалізовувалися в рамках досить складних теоретичних підходів і спроб коректного в тій чи іншій мірі урахування міжелектронних кореляцій, також елементів електрон-ядерної динаміки (див., напр., [112-131,141,147-149,154-156, 165,166]).

Традиційно однією з найбільш фундаментальних проблем квантової механіки молекул є обчислення міжатомних потенціалів, потенційних енергетичних кривих для двохатомних молекул, так поверхонь потенційної енергії багатоатомних систем. Найбільш фундаментальний аспект при розв'язанні класу задач квантової механіки молекул полягає у використанні відомого основного наближення Борна-Оппенгеймера.

Вказане наближення дозволяє розв'язання стандартного квантового рівняння Шредінгера з подальшим обчисленням електронних хвильових функцій основного і збудженого станів. Рішення рівняння Шредінгера для конкретної молекули дає як набір енергетичних параметрів, частоти переходів, так і далі набір характеристик, які залежать від електронної густини, у тому числі ймовірності переходів, сили осциляторів,

ймовірності автоіонізаційного та Оже-розпаду, дипольні моменти, їх похідні ІК-інтенсивності тощо.

Суттєве значення тут мають й розрахунки характеристик другого і більш високих порядків теорії збурень, зокрема, мова йде про дипольну поляризуємість, гіперполяризуємість, зсув ядерного магнітного резонансу, ангармонічні поправки у коливально-ротаційних спектрах тощо. Принципово важливою виявляються дані, які закладені в електронні і фотоелектронні спектри молекул (зсуви збуджених станів). На основі теорії матриць одночастинкових густини легко визначаються такі молекулярні характеристики як дипольні моменти, константи надтонкого розщеплення, градієнти електричного поля.

Традиційно з перших років розвитку квантової механіки й далі відповідно спектроскопії молекулярних, а також комбінованих та гібридних фотон-атомних-молекулярних систем основний інтерес дослідників викликали молекули, що склалися з легких елементів, у тому числі сама ретельно досліджена молекула водню. Можливість розв'язання основного квантового рівняння для таких молекул забезпечувала й отримання найбільше даних щодо енергетичних та спектроскопічних характеристик молекул (потенціалі іонізації та збудження, спектри збуджених станів, потенціальні енергетичні криві, спектроскопічні молекулярні сталі, дипольні моменти, параметри коливальної та ротаційної структури спектрів тощо) (див., напр., [112-131,141,147-149,154-156, 165,166]).

При переході до молекулярних систем, що складаються з важких атомів, природньо все більш важливе значення починають грати релятивістські ефекти, у тому числі залежність маси від швидкості, спін-орбітальна взаємодія й досить цікава поправка Дарвіна, яка тільки зсуває весь, скажемо, електронний спектр як ціле.

Наслідком цього є необхідність обов'язково враховувати релятивістські ефекти або в межах формалізму теорії збурень, скажемо як поправку першого порядку, або безпосередньо записувати і розв'язувати релятивістське рівняння Дірака.

Серед останніх розробок в цій області основну увагу потрібно приділити декільком загальним відомим та надто важливим комп'ютерним комплексам для проведення релятивістських і квантово-електродинамічних обчислень атомних і молекулярних властивостей,

розроблених оксфордською групою, відомої як GRASP ( "GRASP", "Dirac", "BERTHA" , "QED"; див. см. роботи [195-198] і посилання в них).

Також мова йде, як вказувалося у вступі, про програмний комплекс BERTHA. Також слід особливо зазначити, що за теперішнього часу у молекулярних обчисленнях найбільш широкое розповсюдження отримали такі комп'ютерні комплекси як ADF-DFT, GAUSSIAN, MOLCAS, CCSD(T) SUPERMOL-ISAN. З їх використанням дослідникам вдалося отримати багато корисної та часто абсолютної нової інформації стосовно енергетичних та спектроскопічних характеристик молекул (потенціалі іонізації та збудження, спектри збуджених станів, потенціальні енергетичні криві, спектроскопічні молекулярні сталі, дипольні моменти, параметри коливальної та ротаційної структури спектрів тощо).

Огляд сучасних методів розрахунку двоатомних молекул і квазімолекул в основному аналогічний огляду методів розрахунку атомних систем, оскільки використовувані в даний час для молекулярних розрахунків практично більша частина методів квантової теорії атомних систем були запозичені і узагальнені.

Традиційно прийнято поділення всіх квантово-механічних методів розрахунку молекул на дві основні групи:

- 1) *ab initio* методи типу методів самоузгодженого поля (SCF) з різними модифікаціями для урахування обмінно- кореляційних та обмінно-поляризаційних ефектів, включаючи методи накладення конфігурацій (див нижче);
- 2) напівемпіричні методи, які використовують обмежену кількість емпіричних даних для підгонки параметрів, зокрема, в рамках методу модельного потенціалу (МП) або псевдопотенціалу (ПП). Зазвичай в розрахунках молекул розрізняють два типи теорій ПП (181).

В основі одного з найбільш розповсюджених методів другої групи - методу модельного потенціалу або ПП - лежить використання емпіричних даних, за допомогою яких імітується потенціал замороженого остова, причому параметри вибираються за умов відтворення експериментальних даних. Досить значна кількість різноманітних МП та ПП інтенсивно використовувалися в молекулярних розрахунках завдяки досить простому математичному увазі і нерідко прийнятної точності розрахунку.

Це пов'язано, перш за все, з перевагою цих методів у порівнянні з методами, заснованими на процедурі самоузгодження, в яких необхідно



вирішувати проблему збіжності ітерацій, що не завжди вдається чисельно зробити послідовно та акуратно, до того ж процедури самоузгодження надзвичайно громіздкі.

Крім цього, методом МП або ПП представляє альтернативний підхід до визначення хвильових функцій нульового наближення, а, отже, і власних векторів станів, якість яких особливо важлива при обчисленні залежних від густини характеристик, зокрема, таких як ширини радіаційного та автоіонізаційного або безрадіаційного розпаду, ймовірності переходів, перерізи збудження, іонізації, зіткнень, потенціальні енергетичні криві, спектроскопічні молекулярні сталі, дипольні моменти, параметри коливальної та ротаційної структури спектрів і ін.

Наведемо низку деяких найбільш відомих МП, використовуваних у розрахунках молекул на основу методів МП або ПП. Зокрема, найбільш розповсюджена форма МП визначається співвідношенням ([40,41]):

$$v(r) = -\frac{Z}{r} + \frac{A}{r} \exp(-2Kr) + \frac{B}{r} \exp(-2\lambda r) \quad (1.1a)$$

де  $A, B, K, \lambda$ - параметри, які визначаються методом фітінгу під певні експериментальні дані, в основному для рівні енергії. Дві експоненти в правій частині (1.1a) враховують некулоновість взаємодії зовнішнього електрона з остовом. На основі цього МП була враховано навіть накладення конфігурацій в розрахунках ймовірностей переходів та сил осциляторів для цілого ряду атомів та двоатомних молекул.

Аналогічне аналітичне уявлення ефективного МП було запропоновано Боніфаціком-Хузінагой (див. [40]):

$$v(r) = -(Z - N_c)/r - \sum_1 \overline{A_c} [\exp(-a_1^2 r)] / r \quad (1.1b)$$

де  $N_c$  - число основних електронів,  $A_1, \alpha_1$  - параметри, які визначаються на основі умови підгонки під дані розрахунків Хартрі-Фока.

Ще є одна форма досить популярного потенціалу  $\epsilon$ :

$$v(r) = -(Z - n_c)/r + \sum_e W_e(r) P_1 \quad (1.1b)$$

де  $P_1$  - оператор проектування і

$$W_e(r) = \sum_1 C_1 [\exp(-\alpha_1 r^2)] / r^{n_1} \quad (1.1\Gamma)$$

де  $C_1, \alpha_1$  - параметри МП.

Відома статистична модель Томаса-Фермі (ТФ) (див., напр., [69,70]) трактує електрони атомної або молекулярної системи як вироджений фермі-діраківський газ. Рівняння для визначення відповідного статистичного ТФ потенціалу має вигляд [85]:

$$X^{1/2} [d^2 \Phi_{TF}(x) / d^2 x] = [\Phi_{TF}(x)]^{3/2} \quad (1.1\Delta)$$

І в результаті потенціал ТФ визначається як:

$$-v(r) = \begin{cases} Z/r \Phi_{TF}(x) + (Z-N)/R_0 - 1/32\pi^2 & \text{при } r \leq R_0 \\ (Z-N)/r & \text{при } r \geq R_0 \end{cases} \quad (1.1\epsilon)$$

Відповідний іонний радіус  $R_0$  визначається атомними граничними умовами:

$$\begin{aligned} \Phi_{TF}(0) = 1, \quad \Phi_{TF}(x_0) = 0, \\ [d\Phi_{TF}(x)/dx]_{x_0} = (Z-N)/Z \end{aligned} \quad (1.1\text{ж})$$

Також розповсюджено використання так званого поліномального представлення  $V^{TF}$ :

$$\begin{aligned} V^{TF}(r) = -Z/r + [N(1 - (T/W)^2)]/r \\ T = 0.60112W_0^2 + 1.8106W_0 + 1.0 \end{aligned}$$

$$W = 0.04793W_0^5 + 0.21465W_0^4 + 0.77112W_0^3 + 1.39515W_0^2 + 1.8106W_0 + 1.0$$

$$W_0 = [(rN^{1/3}/0.8853)]^{1/2} \quad (1.1\text{з})$$

де,  $N$ - число електронів остова;  $V^{TF}$  - використовується як початковий потенціал.

Грін, Селін і Захора [46, 183] запропонували аналітичну форму МП, засновану на чисельній апроксимації екранізованій ТФ функції  $\Phi_{TF}$ .

$$V(r) = -[Z - (N - 1)(1 - \Omega)]/r \quad (1.1к)$$

$$\Omega(r) = [H \cdot (e^{r/d} - 1) + 1]^{-1}$$

де функція  $\Omega(r)$  апроксимує  $\Phi_{TF}$ :

$$\Omega(X, Z) = [\Phi_{TF}(x) - Z^{-1}]/[1 - Z^{-1}] \quad (1.1л)$$

або

$$\Omega(r) = [H \cdot (\exp(r/d) - 1) + 1]^{-1} \quad (1.1м)$$

де параметри  $d = 0.57$ , а  $H = 0.72Z^{1/3}$ .

У той же час застосування цього підходу при відсутності для молекул надійних експериментальних даних проблематично, що сильно обмежує область його застосування. Використання іншого типу ПП теорій основна особливість якого - відсутність вимоги ортогональності валентних орбіталей до заданого набору остовних, по суті зводиться до чисто теоретичному перетворення вихідних рівнянь для валентних електронів, тобто фактично до переходу до наближення замороженого остова. Це означає відсутність урахування в формальних ПП рівняннях найважливіших кореляційних ефектів. Ще більші обчислювальні труднощі виникають на шляху побудови багатоелектронних ПП і виведення ПП рівнянь для декількох валентних електронів.

Перспективним, як і в теорії атома, представляється урахування обмінно-поляризаційної взаємодії в теорії ФГ з використанням одночастинкових ПП обмінно-поляризаційної взаємодії; коректна процедура урахування багаточасткових ефектів в її рамках не розроблена.

У ряді робіт, як і в теорії атома, ефекти кореляції враховувалися шляхом доповнення МП потенціалами, залежними від низки параметрів, причому як завжди, таких що визначаються з використанням безпосередньо емпіричної інформації. Досвід застосування МП в молекулярних розрахунках, а також атомних розрахунках показав, що тим

не менше, що ці методи іноді з досить високою точністю здатні відтворювати результати дуже важких неемпіричних і у тому числі абсолютно коректних розрахунків, зокрема, якщо мова йде про молекули, що містять атоми перших двох періодів періодичної таблиці і перехідних металів.

Принципово важливим в молекулярних розрахунках, а також атомних розрахунках є питання оптимізації базисів електронних хвильових функцій (електронних орбіталей). Це питання є вічним для квантової механіки молекул та квантової хімії, оскільки в залежності від його рішення взагалі залежить теоретична та практична значущість того чи іншого методу.

Добре відома процедура з використанням так званих «усічених» валентних базисів часто призводить до незадоволеним результатами. Ключовою проблемою квантової механіки всіх років її існування залишається проблема послідовного і кількісно прецизійного урахування обмінно-кореляційних ефектів.

Прийнято вважати, що найкращий спосіб визначення валентних функцій - оптимізація прямо з модельних або МП розрахунків атомів. В [181,198] є посилання на роботи, де наведені системи більш менш оптимізованих функцій.

Порівняння результатів ПП розрахунків з кращими розрахунками в методах накладання конфігурацій показують, що ПП дають в середньому помилку близько 10% і більше. Точність розрахунку у методах типу ТЗ досягається за рахунок послідовного та коректного урахування поправок другого та вищих порядків теорії збурень.

Мабуть, найбільш оптимальні системи и для застосування МП та ПП методів - одноквазічастичні молекулярні лужні іони виду. У разі, якщо в системі є два і більше зовнішніх валентних електронів, проблема акуратного урахування міжелектронної кореляцій набуває принципового значення і ПП підходи можуть давати вкрай невисоку точність розрахунку (див. [183,186]).

При огляді основних методів обчислення енергетичних та спектральних характеристик молекул, молекулярних сталих звичайно потрібно нагадати про групу таких загальновідомих методів як методи самоузгодженого поля типу методи самоузгодженого поля типу Hartree-Fock-Roothaan (HFR), Hartree-Fock-Slater (HFS),  $X_\alpha$ -метод, у багато-та навіть мега-конфігураційних версіях, метод функціоналу густини (DF) у

багаточисленних реалізаціях, метод функцій Гріна (GF), coupled-cluster theories (CCT; метод зв'язаних кластерів), ), методу валентних зв'язків (RCI-VB) з конфігураційною взаємодією, і авжеж різноманітні версії формалізму теорії збурень (PT) [116-136,154-156,165,166].

Як в теорії атомів та атомних іонів, так й в теорії молекул за допомогою перелічених методів було отримано багато корисної інформації про енергетичні, радіаційні та спектроскопічні властивості (потенціали іонізації та збудження, спектри збуджених станів, ширини радіаційного та автоіонізаційного або безрадіаційного розпаду, ймовірності переходів, перерізи збудження, іонізації, зіткнень, потенціальні енергетичні криві, спектроскопічні молекулярні сталі, дипольні моменти, параметри коливальної та ротаційної структури спектрів і ін.) для багатьох молекулярних систем, в основному авжеж для таких , що складаються з атомів перших двох періодів таблиці Менделєєва.

Методи конфігураційної взаємодії (багатоконфігураційне наближення HF, HFR), що акцентують увагу на урахування складних кореляційних ефектів в задачах квантової механіки молекул, як правило, базуються на використанні більш складних конструкцій відповідно для повної хвильової функції системи.

Альтернативний шлях урахування обмінно-кореляційних ефектів включає методики багаточастинкових підходів квантової теорії поля та статистичної фізики, особливе місце серед яких займає, природно, один з найбільш потужних методів математичної фізики, а саме, метод функцій Гріна (GF), який отримав відносно обмежене застосування в теорії молекул внаслідок істотних обчислювальних труднощів. Хоча в останні роки, новий розвиток цього підходу пов'язаний із розробкою теорії розв'язання рівнянь типу Дайсона для атомних та молекулярних систем.

Авжеж, неважко зрозуміти, що метод функцій Гріна дуже добре відомий в квантової теорії поля, квантової електродинаміки, квантової теорії твердих тіл [102,147]. Фактично , вся сучасна статистична фізика багатьох тіл в найбільш оптимальній реалізації базується на методі функцій Гріна, або для нульової або ненульової температури.

Природно, привабливою ідеєю було використовувати його в молекулярних обчисленнях. Повертаючись, зокрема, до задачі опису коливальної структури в фотоелектронних спектрах молекул, цілком природньо очікувати його високу перспективність в цьому класі задач, на

що вперше було вказано ще і Келлі і Седербаумом, Толмачевим-Івановим та іншими . [147,148].

Однією з найбільш оптимальних реалізацій методу функцій Гріну є побудова теорії фотоелектронних спектрів молекул. Як відомо, експериментальні фотоелектронні спектри зазвичай демонструють чітку коливальну структуру.

Розгляд коливальних спектрів молекул з використанням потенційних кривих для еталонної молекули (молекули, яка іонізується) і відповідного молекулярного іона проводилося у великому числі робіт (див., напр., [154-156]).

Спочатку визначається електронна функція Гріна визначається для фіксованого положення ядер. Далі природно можуть бути розраховані тільки вертикальні потенціали іонізації (В.І.П.) [136,147]. Згадане застосування методу функцій Гріна виявляється, насправді, надто громіздким і вимагає завдання в якості вхідних даних параметрів геометрії молекули, частоти і потенційні функції початкового і кінцевого станів.

Так як в більшості випадків для багатьох молекул хоча б частина цих даних як і раніше недоступна, проводяться розрахунки з метою визначити відсутні дані виходячи з порівняння теорії з експериментом. Природно, відомі коефіцієнти Франка-Кондона є функціями похідних різниці між потенційними кривими початкового і кінцевого станів по відношенню до нормальних координат. Тут виявляються необхідні високо точні розрахунки для отримання прийнятних результатів в рамках вищезазначених методів.

Щоб уникнути цих труднощів і отримати додаткову інформацію про іонізаційний процес, Седербаум і ін. [147,148] узагальнили молекулярний метод функцій Гріна на урахування коливальних ефектів і показали, що цей підхід в принципі дозволяє проводити, незважаючи на значні обчислювальні труднощі, обчислення розподілу інтенсивності коливальних ліній , коливальних частот еталонної молекули і її іонів, а також зрушень в геометрії молекул, викликаних ефектами іонізації і приєднання електронів. Більш того, значне поліпшення тут пов'язано і з можливістю більш точного розрахунку іонізаційних потенціалів (І.П.) для молекул.

Починаючи з розрахунку Хартрі-Фока (ХФ) [154-156], електронні функції Гріна визначалися в рамках формалізму багаточастинкової теорії збурень. У цьому методі відома поправка Купманса, тобто різниця між І.П.

і значенням, отриманим за теоремою Купманса, обчислюється безпосередньо без використання методики визначення різниці двох великих величин (енергій молекули і відповідного іона). У роботах Глушкова [133-136] методика Седербаума та ін. була істотно вдосконалена на основі ідеї застосування формалізму функціонала густини з метою урахування багаточастинкових кореляційних ефектів.

Як це часто має місце, старі квантові теоретичні підходи в теорії багатьох частинок, які спочатку розроблялися в статичній фізиці багаточастинкових систем, теорії твердого тіла, у тому числі, теорії надпровідності суттєво стимулювали й подальші розробки та адаптації нових концепцій в теорії, оптиці та спектроскопії молекулярних, а також комбінованих та гібридних фотон-атомних-молекулярних систем молекулярних систем [3,155,156]. Серед перспективних теорій опису властивостей ретельний розгляд відповідних послідовностей фейнманівських діаграм; дуже зручними тут для використання в теорії молекул, зокрема, використанні загально відомої фейнманівської техніки діаграм є методики та технології типу кластерного розкладання, різноманітні процедури підсумовування бракнеровських (по аналогії з теоріями ядерних спектрів) сходових діаграм, підсумовування кругових діаграм Гелл-Манна.

Практично всі вказані процедури імплементуються у відповідний розгляд в межах апарату нерелятивістської або релятивістської багаточастинкової теорії збурень (МВРТ) для багатоелектронних атомних або молекулярних або навіть ядерних систем. До числа найбільш розповсюджених версій, зокрема, слід віднести атомні версії Келлі або Іванова-Толмачева, та безпосередньо молекулярні версії Вилсона, Глушкова та інших [5].

Слід зазначити, що в останні роки для молекул, а також твердих тіл, в теорії каталізу тощо більшість дослідників активно використовує саме формалізм теорії функціонала густини (DFT), запропонований Коном-Шемом [140] (див. також [108,141-144]) або найпростіші кореляційні підходи до обчислення молекулярної хвильової функції в рамках МВРТ. DFT є більш ефективним в обчислювальному відношенні, хоча і менш обґрунтованим у порівнянні, скажімо, з методом функцій Гріна, підходом. Саме ця обставина зумовила, що в останні десятиліття теорія DFT стала широко використовуватися і швидко розвивається областю сучасної квантової обчислювальної хімії атомів, молекул, твердих тіл. Природно,

цей підхід не дозволяє досягти спектроскопічної точності в описі різних молекулярних властивостей, але ключова ідея, проте, дуже приваблива і, очевидно, може використовуватися в нових комбінованих теоретичних підходах, які зберігали послідовність і фундаментальність багаточасткових методів, але додатково корисно використовували переваги методів типу DFT.

Одним з перспективних варіантів розвитку нового комбінованого підходу до опису коливальної структури молекулярних систем і взагалі навіть перетинів електрон-молекулярних зіткнень, яке ґрунтується на методі функції Гріна, техніці систем багатьох частинок і DFT (в фермі-рідинній версії) є теорія, яку ми будуємо в нашій роботі.

У розрахунках на основі методу ФГ- DFT в наближенні локальної густини (ЛП) поширення набули інваріанти: дискретно-варіаційний  $X_\alpha$  (ДВ-  $X_\alpha$ ), метод muffin-tin орбіталей (МТО) в варіанті лінійного методу МТО і локалізованих орбіталей, модифікований метод ДВ-  $X_\alpha$  з використанням схеми перехідного стану (ПС) (див. [214]). В обчислювальному плані ці методи мають високу економність похибка розрахунку складних молекул на їх основі може досягати декількох eВ.

Як буде показано в нашій роботі, на основі квазічастинкового наближення DFT є можливою розробка процедури підвищення точності розрахунку молекулярних сталих в наближенні DFT за рахунок більш ретельного урахування багаточасткових кореляційних ефектів, включаючи енергетичну залежність потенціалу SCF. Це призводить до досить суттєвої модифікації традиційних положень звичайної квантово-механічної теорії молекул, добре викладених у багатьох монографіях з квантової механіки атомів та молекул та/або атомної та молекулярної спектроскопії (див. [1-5,154-156,165,166]).

## **1.2 Деякі фундаментальні положення квантової механіки двохатомних молекул**

Далі розглянемо деякі загально відомі і аспекти сучасної теорії молекул, які особливо важливі для нас як стартова основа при побудові наших нових теоретичних підходів до розрахунку енергетичних та спектральних властивостей молекулярних систем (див. [5,154-156,165,166]).



Добре відомо, що в квантовій механіці молекул самим важливим є питання знаходження повної енергії молекул, тобто, фактично потрібно визначити власні значення  $E$  оператора енергії молекули  $H$ , що залежить природньо як від координат електронів, так і від координат ядер.

Як вказувалося, вище, як перший крок має бути імплементовано наближення Борна Ооппенгеймеру, тобто виконаний розподіл руху в молекулі на електронний, коливальний і обертальний (див. [5,154-156,165,166]).

У нерухомій звичайно використованій системі координат  $\xi, \eta, \zeta$  оператор енергії молекули як системи, що складається з  $n$  електронів з зарядом  $-e$  і  $N$  ядер з зарядами  $+Z_a e$  ( $a = 1, 2, \dots, N$ )<sup>5)</sup>, може бути записаний у вигляді

$$H = T_{ел} + T_{яд} + V \quad (1.2a)$$

де, наприклад,

$$T_{ел} = \sum_{i=1}^n T_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \Delta_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial^2}{\partial \xi_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_i^2} \right) \quad (1.2б)$$

— оператор кінетичної енергії електронів ( $\xi_i, \eta_i, \zeta_i$  — координати електронів,  $m_e$  - маса електрона),

$$T_{яд} = \sum_{a=1}^N T_a = -\hbar^2 \sum_{a=1}^N \frac{1}{2M_a} \Delta_a = -\hbar^2 \sum_{a=1}^N \frac{1}{2M_a} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_a^2} \right) \quad (1.2в)$$

— оператор кінетичної енергії ядер ( $x_a, y_a, z_a$  - координати ядер,  $M_a$  - маси ядер),

$$V = -\sum_{ia} \frac{Z_a e^2}{r_{ai}} + \sum_{ij(i<j)} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{ab(a<b)} \frac{Z_a Z_b e^2}{p_{ab}} + W \quad (1.3)$$

— оператор взаємодії електронів і ядер.

В операторі (1.3). як звичайно, перший член являє енергію притягання електронів ядрами і залежить від відстаней  $r_{ai}$  електронів від ядер, другий член представляє енергію відштовхування електронів і залежить від відстаней  $r_{ij}$  між ними, і третій член представляє енергію відштовхування ядер і залежить від відстаней  $p_{ab}$  між ядрами.

Крім цих членів, що враховують основні кулонівські взаємодії електронів і ядер, в (1.3) входять малі члени, включені до  $W$  і враховують всі інші взаємодії, як магнітні, так і специфічні електромагнітні.

Серед них найбільш суттєвими є магнітні взаємодії, пов'язані зі спіном електрона, в першу чергу, спін-орбітальні взаємодії для окремих електронів, (див. [5,154-156,165,166]). Тут же слід врахувати і дуже малі взаємодії моментів ядер, електричних і магнітних, з електронними оболонками і також дуже малі магнітні взаємодії, пов'язані з обертовими магнітними моментами.

Справа у тому, що всі ці специфічні взаємодії обумовлюють тонку і надтонку структури рівнів енергії молекул і, як правило, можуть бути враховані в рамках методів теорії збурень або на основі спеціальних моделей і процедур (див. [5,154-156,165,166]).

Оператор  $H$  природньо залежить від  $3n$  координат електронів і від  $3N$  координат ядер. Добре відомо, що у квантовій механіці, як і в класичній механіці, можливо точно відокремити рух центра ваги системи від відносного руху. При цьому оператор взаємодії  $V$  не змінюється, а оператор кінетичної енергії

$$T = T_{el} + T_{яд}$$

розпадається на оператор кінетичної енергії руху центру ваги  $T_{ц.в}$  і оператор  $T'$  кінетичної енергії руху щодо центру ваги, який представляє собою суму кінетичної енергії електронів і кінетичної енергії ядер (див. [5,154-156,165,166]).

Повний оператор енергії руху щодо центру ваги дорівнює

$$H = T_{эл} + T_{яд} + V, \quad (1.4)$$

де оператори  $T_{el}$  та  $T_{яд}$  матимуть колишній вигляд (1.2а) і (1.2б) з заміною координат  $\xi_i, \eta_i, \zeta_i$  та  $x_a, y_a, z_a$  відносними координатами  $\xi_i', \eta_i', \zeta_i'$  і  $x_a', y_a', z_a'$ .

В (1.4) оператор кінетичної енергії ядер враховує як кінетичну енергію коливань, так і кінетичну енергію обертання, а сума операторів  $T_{el}$  і  $V$  хоча і представляє оператор електронної енергії, але ще не в остаточному вигляді, так як електронний рух віднесено до координатної системи, осі якої зберігають незмінні напрямки в просторі, а не до координатної системи, повністю пов'язаної з молекулою.

Так як положення центра ваги практично визначається положеннями важких ядер, а не легких електронів, то  $3N$  координати  $x_a', y_a'$  і  $z_a'$  будуть

пов'язані трьома відомими додатковими співвідношеннями й в результаті замість цих координат звичайно вводять  $3N - 3$  незалежні координати, від яких і буде залежати  $T_{яд}$ , а також  $V$ . Зокрема, в разі двохатомних молекули ( $a = 1,2$ ) для оператора кінетичної енергії звичайно записати:

$$T_{яд} = -\hbar^2 \frac{1}{2M_a} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta' \quad (1.5)$$

$$M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad (1.6)$$

де  $M$  - приведена маса молекули .

Як звичайно , варто нагадати, що, якщо не нехувати масами електронів в порівнянні з масами ядер, то в операторі  $T_{ел}$  маси  $m_e$  електронів замінюється дещо відмінними наведеними масами  $m_e'$ , і з'являться малі додаткові члени; це обумовлює масовий ізотопний ефект електронних рівнів, (див. [5,154-156,165,166]).

Далі звичайно перетворити оператор кінетичної енергії (1.4) так, щоб відокремити коливання від обертання і віднести електронний рух до координатної системі, пов'язаної з молекулою. При класичному розгляді це означає, що кути, які визначають орієнтацію рухливих координатних осей, змінюються з часом; при квантовомеханічному розгляді це означає, що оператори, відповідні механічним величинам, будуть містити диференціювання за кутовими змінними.

При переході до рухливої системи 3 (для нелінійної молекули) або 2 (для лінійної молекули) кутові координати будуть визначати положення рухомої системи, а решта  $(3N - 3) - 3 = 3N - 6$  або  $(3N - 3) - 2 = 3N - 5$  координат будуть визначати відносне розташування ядер. Відповідно виділяються обертальний і коливальний рух, і оператор  $T_{яд}$  кінетичної енергії ядер розпадеться на оператор  $T_{об}$  кінетичної енергії обертання, що містить диференціювання по кутовим координатам, і оператор  $T_{кол}$  кінетичної енергії коливання, що містить диференціювання по координатам, які визначають відносне розташування ядер.

У разі двохатомних молекули (див. [5,154-156,165,166]), якщо координати  $x, y, z$  в (1.5) виразити через сферичні координати, то оператор  $T_{яд}$  матиме вигляд

$$T_{яд} = T_{кол} + T_{об} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{p^2} \frac{\partial}{\partial p} \left( p^2 \frac{\partial}{\partial p} \right) - \frac{\hbar^2}{2Mp^2} \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (1.7)$$

де перший член  $T_{кол}$  відповідає кінетичній енергії коливань, а другий  $T_{об}$  - кінетичній енергії обертання.

У разі багатоатомної молекули поділення оператора  $T_{яд}$  на два оператора  $T_{кол}$  і  $T_{об}$  може бути зроблено тільки наближено, нехтуючи виникаючими и при переході до рухливої системи членами, відповідними зв'язками коливання і обертання.

В результаті такого наближеного поділу, як вказано в (див. [5,154-156,165,166]), виходить оператор

$$T'_{яд} = T_{кол} + T_{об}, \quad (1.8)$$

де оператор  $T_{кол}$  кінетичної енергії коливання залежить від  $3N - 6$  або  $3N - 5$  координат, що визначають відносне розташування ядер (замість однієї координати  $p$  в разі двохатомної молекули), а оператор  $T_{об}$  кінетичної енергії обертання є квадратичною функцією від операторів  $M_{px}$ ,  $M_{py}$ ,  $M_{pz}$  проєкцій моменту кількості руху, що містять диференціювання по 3 або 2 кутовим координатам. Цей оператор має вигляд

$$T_{об} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} B_{\lambda\mu}(p) M_{p\lambda} M_{p\mu}, \quad (1.9)$$

де індекси  $\lambda$  і  $\mu$  приймають значення  $x, y, z$ , а коефіцієнти  $B_{\lambda\mu}(p)$  представляють функції відносних координат.

Поряд з поділом оператора  $T_{яд}$  на частини звичайно перетворюється й оператор  $T_{ел}$  кінетичної енергії електронів від координат  $\xi', \eta', \zeta'$  в нерухомій системі до координат  $x_i, y_i, z_i$  ( $i=1, 2, 3, \dots, n$ ) в рухомій. Оператор  $T_{ел}$  інваріантний до відповідного стандартного ортогональному перетворення повороту, буде мати цілком знайомий вигляд. Нарешті, оператор  $V$  енергії взаємодії, що залежить від відносних координат електронів і ядер, при переході до рухомої системи не змінюється. Таким чином, в рухомій системі оператор енергії може бути записаний у формі

$$H(x, p, v) = T_{ел}(x) + V(x, p) + T_{кол}(p) + T_{об}(v, p) \quad (1.10)$$

Приведений вираз (1.10) є фактично основним при квантово-механічному розгляді електронного, коливального та ротаційного рухів в молекулі.

Наступний стандартний крок – це рівняння Шредінгера з гамільтоніаном (1.10) й використання наближення Борна-Опенгеймера.

Відповідне рівняння Шредінгера має відомий вигляд:

$$H\psi(x, p, v) = E\psi(x, p, v) \quad (1.11)$$

і відповідно далі намагаються знайти можливі значення  $E$  енергії молекули, представляючи  $\psi(x, p, v)$  у вигляді

$$\psi(x, p, v) = \psi_{ел}(x, p)\psi_{кол}(p)\psi_{об}(v) \quad (1.12)$$

тобто повна хвильова функція має стандартний вигляд добутку електронної хвильової функції  $\psi_{ел}(x, p)$ , коливальної хвильової функції  $\psi_{кол}(p)$  і ротаційної хвильової функції  $\psi_{об}(v)$ .

Має сенс нагадати, що відповідно до порядку величин електронної, коливальної та ротаційної енергій спочатку вирішується задача по електронному руху, потім задача по коливальному руху і, нарешті, задача по ротаційному руху. При цьому послідовно знаходяться  $\psi_{ел}(x, p)$ ,  $\psi_{кол}(p)$  і  $\psi_{об}(v)$ .

Для отримання рішень спершу розглядається оператор

$$H_{ел} = T_{ел}(x) + V(x, p) \quad (1.13)$$

Електронна функція  $\psi_{ел}(x, p)$  природнім чином визначається як рішення хвильового рівняння

$$H_{ел}(x, p)\psi_{ел}(x, p) = \varepsilon_{ел}(p)\psi_{ел}(x, p) \quad (1.14)$$

де  $\varepsilon_{ел}(p)$  представляє електричну енергію як функцію відносних координат  $p$  ядер.

Рішення рівняння (1.14) з оператором  $H_{ел}(x, p)$ , в якій координати  $p$  входять тільки як параметри, відповідає розгляду електронного руху при нерухомих ядрах (наближення Борна-Опенгеймера).

Для стійких молекул функція  $\varepsilon_{ел}(p)$  може бути стандартним чином представлена у вигляді (див. [5,154-156,165,166]):

$$\varepsilon_{ел}(p) = \varepsilon_{ел}(p_e) + [\varepsilon_{ел}(p) - \varepsilon_{ел}(p_e)] = E_{ел} + [\varepsilon_{ел}(p) - \varepsilon_{ел}(p_e)] \quad (1.15)$$

де  $E_{ел} = \varepsilon_{ел}(p_e)$  — значення електричної енергії для рівноважної конфігурації, а  $\varepsilon_{ел}(p) - \varepsilon_{ел}(p_e) = U(q)$  — функція від коливальних координат  $q$ , яка обертається в нуль для рівноважної конфігурації.

Для знаходження хвильових рівнянь для коливань і обертань звичайно осереднюється оператор енергії  $H(x, p, v)$  за координатами  $x$ , тобто за електронним рухом, що фізично відповідає припущенню про повільність руху ядер в порівнянні з рухом електронів:

$$\begin{aligned} \int \psi^*_{ел}(x, p) H \psi_{ел}(x, p) dx &= \int \psi^*_{ел}(x, p) H_{ел}(x, p) \psi_{ел}(x, p) dx + \\ &+ \int \psi^*_{ел}(x, p) T_{кол}(p) \psi_{ел}(x, p) dx + \int \psi^*_{ел}(x, p) T_{об}(v, p) \psi_{ел}(x, p) dx \end{aligned} \quad (1.16)$$

Перший інтеграл в правій частині, згідно (1.16), дорівнює  $\varepsilon_{ел}(p)$ , останній інтеграл в силу незалежності  $\psi_{ел}(x, p)$  від кутових координат  $v$  (диференціювання за якими міститься в  $T_{об}(v, p)$ ) дорівнює  $T_{об}(v, p)$ . У другому інтегралі оператор  $T_{кол}(p)$ , що містить диференціювання по  $p$ , діє на електронну функцію, також залежить від координат  $p$ .

В результаті усереднений за електронним рухом оператор енергії має відомий вигляд (див. [5,154-156,165,166]):

$$H = \varepsilon_{ел}(p) + T_{кол} + T_{об} = E_{ел} + \{[\varepsilon_{ел}(p) - \varepsilon_{ел}(p_e)] + T_{кол}(p)\} + T_{об}(v, p), \quad (1.17)$$

що дорівнює сумі значення  $E_{ел} = \varepsilon_{ел}(p_e)$  електричної енергії для рівноважної конфігурації оператора

$$H_{кол}(p) = [\varepsilon_{ел}(p) - \varepsilon_{ел}(p_e)] + T_{кол}(p) \quad (1.18)$$

коливальної енергії, в якому різниця  $\varepsilon_{el}(p) - \varepsilon_{el}(p_e)$  грає роль потенційної енергії, і оператора  $T_{об}(v, p)$  відноситься до ротаційної енергії. Далі природньо слід визначити хвильову функцію.

Коливальна хвильова функція  $\psi_{кол}(p)$  природним чином визначається як рішення хвильового рівняння

$$H_{кол}(p)\psi_{кол}(p) = E_{кол}(p)\psi_{кол}(p) \quad (1.19)$$

Зазначимо, що з цього рівняння для коливальної енергії молекули природньо знаходяться й коливальні рівні енергії.

Далі, якщо врахувати припущення про повільність обертання молекул в порівнянні з їх коливаннями, наважко записати стандартні співвідношення:

$$\begin{aligned} \int \psi^*_{кол}(p)H\psi_{кол}(p)dp &= \int \psi^*_{кол}(p)E_{el}\psi_{кол}(p)dp + \\ &+ \int \psi^*_{кол}(p)H_{кол}(p)\psi_{кол}(p)dp + \int \psi^*_{кол}(p)T_{об}(v, p)\psi_{кол}(p)dp \end{aligned} \quad (1.20)$$

Це середнє значення дорівнює:

$$H_{об}(v) = T_{об} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} B_{\lambda\mu} M_{p\lambda} M_{p\mu} \quad (1.21)$$

де

$$B_{\lambda\mu} = \int \psi^*_{кол}(p)B_{\lambda\mu}(p)\psi_{кол}(p)dp \quad (1.22)$$

Таким чином будується усереднений як за електронним, так і за коливальним рухом оператор енергії (див. [5,154-156,165,166]):

$$H = E_{el} + E_{кол} + H_{об}(v) \quad (1.23)$$

Відповідно, ротаційна хвильова функція природним чином визначається як рішення хвильового рівняння

$$H_{об}(v)\psi_{об}(v) = E_{об}\psi_{об}(v) \quad (1.24a)$$

з якого далі шляхом його рішення знаходяться ротаційні рівні молекул. Таким чином, в результаті послідовного потрійного усереднення повного оператора енергії за електронним, коливальним та обертальним рухами в теорії розраховуються значення повної енергії молекули

$$E = H = E_{ел} + E_{кол} + E_{об} \quad (1.246)$$

як сума значень електронної, коливальної та ротаційної енергій.

Значення енергії  $E_{ел} = \varepsilon_{ел}(p_e)$ ,  $E_{кол}$  і  $E_{об}$  і відповідні хвильові функції  $\psi_{ел}(x, p)$ ,  $\psi_{кол}(p)$  і  $\psi_{об}(v)$  задовольняють основним рівнянням квантово-механічної теорії молекул (див. [5,154-156,165,166]).

Добре відомо, що в квантовій механіці молекул із самого початку розвитку були розроблені дві досить прості моделі щодо опису коливально-обертальних станів переходів у молекулярних системах, а саме: моделі гармонічного осцилятора і жорсткого ротатора [20,25].

Природньо вказані моделі знайшли дуже широке використання в обчисленнях відповідних характеристик молекул завдяки своїй аналітичності. Оскільки і подальшому про обчислення ймовірностей кооперативних гамма- опису коливально-обертальних переходів для порівняння будуть використані дані вказаних моделей наведемо коротко відповідну свідку основних формул.

Зокрема, в межах моделі гармонічного осцилятора для двоатомної молекули хвильова функція ядер залежить тільки від зміни між ядерною відстанню  $(R - R_0)$ :

$$\psi(R_1, R_2) = \left(2^{\nu} \nu! \sqrt{\pi/\alpha}\right)^{-1/2} \exp(-\alpha Q^2/2) H_{\nu}(\sqrt{\alpha}Q), \quad (1.25a)$$

$$Q = (R - R_0)\sqrt{m}$$

де  $\alpha = \omega/\hbar$ ,

$m = m_1 m_2 / M$  - зведена маса молекули,  $m_1$  і  $m_2$  - маси ядер 1 і 2;

Важливо відзначити, що координата центру мас ядра 1 відносно центру мас всієї молекули визначається наступним стандартним виразом (див. докладніше [25]):



$$R_1 = -\frac{m_2}{M} R = -\frac{m_2}{M} \left( R_0 + \frac{Q}{\sqrt{m}} \right) = -\frac{m_2}{M} R_0 - \left( \frac{m_2}{m_1 M} \right)^{1/2} Q. \quad (1.256)$$

Далі розглянемо деякі фундаментальні аспекти теорії переходів у спектрах молекулярних систем. Оскільки у подальшому в роботі мова буде стосуватися розрахунків імовірностей переходів та інтенсивностей у випадку спектрів поглинання й випромінювання, нагадаємо основні визначення, добре відомі та викладені у багатьох монографіях з квантової механіки та/або атомної та молекулярної спектроскопії (див. [1-5,154-156,165,166]), але з певним акцентом на класи задач, що розв'язуються в даній роботі.

Слід зазначити, що згідно із стандартною теорією випромінювання, переходи між відповідними рівнями молекул (електронні (коливально-ротаційні), коливальні (коливально-ротаційні) і ротаційні (чисто ротаційні)) які досліджують при спостереженні відповідних електронних, коливальних і обертальних спектрів випромінювання й поглинання, природно пов'язані зі змінами відповідних електричних або магнітних моментів молекули. Імовірність цих переходів виражається через відповідні моменти переходів з виконанням відомого універсального правила Фермі.

Важливо зазначити, що в загальному вигляді теорія для молекул подібна теорії для атомів, й так само як і для атомів, для молекул найбільш важливий випадок дипольного випромінювання (електричного). Авжеж, має значення при цьому, чи володіє молекула дипольним моментом чи ні. Добре відомо спектроскопії (див. [1-5,154-156,165,166]), що для атомних систем дипольний момент у будь-якому стаціонарному стані дорівнює нулю в силу сферичної симетрії атома; дипольний момент є вектором і характеризує деякий виділений напрямок, відсутній в атомі.

Однак для переходу з одного електронного стану атома в інше дипольний момент переходу  $P_{ік}$ , що визначає його ймовірність, може бути відмінний від нуля.

Дипольний момент системи в певному стаціонарному стані представляє середнє значення вектору дипольного моменту), узятє по хвильових функціях цього стану:

$$P = \int \Psi_i' P \psi_i dx = -e \int \psi_i'(x) \left( \sum_i r_i \right) \psi_i(x) dx \quad (1.26)$$

Природньо, що  $e$  середнє значення обертається в нуль, тому що  $\psi_i(x)' \psi_i(x)$  не змінюється при операції інверсії.

Стандартне визначення моменту переходу  $i$ -к дається загальною відомою формулою:

$$P_{ik} = \int \Psi_i'(xx) \psi_k(x) dx = -e \int \psi_i'(x) \left( \sum_i r_i \right) \psi_k(x) dx \quad (1.27)$$

При цьому ймовірність дипольного переходу відмінна від нуля, якщо початковий та кінцевий стани відрізняються парністю й отже,  $\psi_i(x)' \psi_k(x)$  міняє знак при інверсії.

Добре відомо, що молекула на відміну від атома може мати дипольним моментом у стаціонарних станах. Так само як і у випадку атомів, ймовірність електронного переходу визначається дипольним моментом переходу  $P_{ik}$ , який може бути відмінний від нуля, незалежно від того, чи має молекула дипольний момент у стаціонарних станах чи ні.

При цьому величина дипольного моменту електронного переходу залежить від руху електронів при нерухливих ядрах, а коливальний і обертовий руху молекули не виявляють на неї істотного впливу (докладніше див. [1-5,154-156,165,166]).

Ситуація авжеж змінюється для коливальних і обертальних переходів. Для них істотна наявність у молекули дипольного моменту  $P$  у заданому електронному стані. Добре відомо, що якщо для молекули  $P \neq 0$ , то як при коливальному, так і при обертальному русі цей момент змінюється й відповідні переходи є можливими.

Природньо, при коливаннях змінюється відносно розташування ядер — конфігурація ядер у молекулі, що й приводить до зміни дипольного моменту, тому дипольним момент є функцією коливальних координат  $\rho$ :

$$P = P(\rho) \quad (1.28)$$

при обертанні молекули як цілого міняються складові  $P_\epsilon$ ,  $P_\eta$ ,  $P_\zeta$  дипольного моменту, пов'язаного з молекулою, й які є функціями кутових обертальних координат  $\vartheta$ :

$$P_\varepsilon = P_\varepsilon(\vartheta), P_\eta = P_\eta(\vartheta), P_\zeta = P_\zeta(\vartheta).$$

Для лінійних молекул у силу її симетрії спрямований по осі молекули, і при введенні відповідних кутів, скажемо, компоненти дипольного моменту добре відомі:

$$\begin{aligned} P_\varepsilon &= P \sin \theta \cos \varphi, \\ P_\eta &= P \cos \theta \sin \varphi, \\ P_\zeta &= P \cos \theta \end{aligned} \quad (1.29)$$

Слід зазначити, що при коливаннях, які порушують симетрію молекули, може з'являтися дипольний момент, відмінний від нуля, і коливальні переходи в поглинанні й випромінюванні стають можливими. Відомим прикладом є молекули  $\text{CO}_2$ , або  $\text{H}_2$ .

Багатоатомні молекули можуть мати коливальні спектри поглинання й випромінювання навіть при рівному нулю дипольному моменті завдяки появі дипольного моменту при коливаннях, що порушують симетрію молекули; подібні коливання можливі для всіх багатоатомних молекул, що володіють симетрією.

Згідно із золотим правилом Фермі, ймовірності дипольних переходів визначаються, згідно з формулами типу (1.27) для спонтанного випромінювання і поглинання, квадратом модуля амплітуди або матричного елемента дипольного моменту (через дипольний момент переходу),  $|P_{ik}|^2$ , згідно виразу:

$$|P_{ik}|^2 = |(P_\varepsilon)_{ik}|^2 + |(P_\eta)_{ik}|^2 + |(P_\zeta)_{ik}|^2 = \sum_\lambda |(P_\lambda)_{ik}|^2 \quad (\lambda, \varepsilon, \eta, \zeta), \quad (1.30)$$

де  $P_\varepsilon, P_\eta, P_\zeta$  – складові дипольного моменту в нерухливій системі координат  $\varepsilon, \eta, \zeta$ . Розписуючи докладніше маємо:

$$\begin{aligned} (P_\lambda)_{ik} (P_\lambda)_{n'v'j',n''v''j''} &= \int \psi_i'' P_\lambda \psi_k'' dx d\rho d\vartheta = \\ &= \int \psi_{\text{ел}}''(x, \rho) \psi_{\text{кол}}''(\rho) \psi_{\text{об}}''(\vartheta) P_\lambda \psi_{\text{ел}}''(x, \rho) \psi_{\text{кол}}''(\rho) \psi_{\text{об}}''(\vartheta) dx d\rho d\vartheta. \end{aligned} \quad (1.31)$$

Тут інтегрування проводиться по електронним координатам  $x$ , коливальним координатам  $\rho$  і обертальним координатам  $\vartheta$ .  $n'v'j'$  і  $n''v''j''$  — сукупність квантовим чисел, що характеризують верхній і нижній рівні, що комбінують (позначені відповідно одним і двома штрихами); для стислості у хвильових функцій  $\Psi_{ел}$ ,  $\Psi_{кол}$ ,  $\Psi_{об}$  не зазначені відповідні індекси  $n, v$ ).

Слід зазначити, що, загалом кажучи, хвильові функції  $\Psi_{кол}(\rho)$  різні для різних електронних станів, а хвильові фікції  $\Psi_{об}(\vartheta)$  різні для різних коливальних станів, тобто навіть при однакових квантових числах  $\Psi'_{кол}(\rho) \neq \Psi''_{кол}(\rho)$  при  $v' = v''$ , але  $n' \neq n''$  та  $\Psi'_{об}(\vartheta) \neq \Psi''_{об}(\vartheta)$  при  $j' = j''$ , але  $v' \neq v''$  (докладніше див. [1-5,154-156,165,166]).

Якщо  $P_\alpha(x, \rho)$  - функції електронних координат  $x$  і коливальних координат  $\rho$ , а  $C_{\lambda\alpha}(\vartheta)$  - функціями обертальних координат  $\vartheta$ , тоді має місце співвідношення:

$$(P_\lambda)_{n'v'j', n''v''j''} = \int \psi''_{об}(\vartheta) \psi''_{об}(\vartheta) \left[ \sum_\alpha C_{\lambda\alpha}(\vartheta) (P_\alpha)_{n'v', n''v''} \right] d\vartheta \quad (1.32)$$

де:

$$(P_\alpha)_{n'v', n''v''} = \int \psi''_{ел}(x, \rho) \psi''_{кол}(\rho) P_\alpha(x, \rho) \psi''_{ел}(x, \rho) \psi''_{кол}(\rho) dx d\rho \quad (1.33)$$

- матричний елемент складової дипольного моменту в рухливій системі, узятий по електронних, коливальних хвильових функціях. Матричний елемент вектору дипольного моменту  $P(x, \rho)$  з складовими  $P_\alpha(x, \rho) \in$  (докладніше див. [1-5,154-156,165,166]):

$$P_{n'v', n''v''} = \int \psi''_{ел}(x, \rho) \psi''_{кол}(\rho) P(x, \rho) \psi''_{ел}(x, \rho) \psi''_{кол}(\rho) dx d\rho \quad (1.34)$$

$$P_{n'v', n''v''} = \int \psi''_{кол}(\rho) P_{n'n''}(\rho) \psi''_{кол}(\rho) d\rho \quad (1.35)$$

$$P_{n'n''} = \int \psi''_{ел}(x, \rho) P_{(x,\rho)} \psi''_{ел}(x, \rho) dx. \quad (1.36)$$

Згідно із стандартними положеннями квантової механіки, авжеж всі переходи в спектрах систем визначаються відомими правилами відбору (докладніше див. [1-5,154-156,165,166]). Матричний елемент дипольного моменту, узятий по електронним хвильовим функціям, є функцією коливальних координат  $\rho$ , оскільки ці переходи супроводжуються одночасними змінами коливальної енергії.

Аналогічно, переходи між коливальними рівнями супроводжуються, як правило, одночасними змінами обертальної енергії, що власно кажучи, призводить до виникнення коливально-ротаційних спектрів.

Слід зазначити, що, оскільки природньо зміни ротаційної або обертальної енергії, як правило, малі в порівнянні зі змінами коливальної енергії, то в спектрах виходять смуги, що відповідають певному коливального переходу, структура яких обумовлена обертальними переходами, - коливально-обертальні смуги. Кожна смуга, як правило, спостерігається у вигляді широкої лінії, яка при збільшенні дисперсії розпадається на ряд окремих ліній, які відповідають окремим обертальним переходам (докладніше див. [1-5,154-156,165,166]).

Зміна енергії при окремому переході визначається звичайно у вигляді  $\Delta E = E' - E''$  (де  $E'$  — енергія верхнього рівня, а  $E''$  — енергія нижнього рівня) і тоді кожна з них є сумою коливальної і обертальної енергій, а саме:

$$E'' = E''_v + B''_v J''(J'' + 1) \quad (\text{нижній рівень}) \quad (1.37)$$

$$E' = E'_v + B'_v J'(J' + 1) \quad (\text{верхній рівень}). \quad (1.38)$$

Для ротаційної (обертальної) енергії часто обмежуються лише першим членом типу  $B_J(J+1)$ . Зв'язок обертання і коливання враховується у відповідних формулах так, що стандартна ротаційна стала  $B_v$ , є функцією коливального квантового числа  $\nu$ , а саме:

$$B_v + B'_e - \alpha_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right),$$

де  $\alpha_e$  — стала, відношення якої до  $B_e$ , як відомо (докладніше див. [1-5,154-156,165,166]), не перевищує декількох сотих. Наприклад, для молекули

НСІ значення обергальних постійних рівнів  $\nu=0$  и  $\nu=1$  дорівнюють  $B_0=10,440 \text{ см}^{-1}$  і  $B_1=10,137 \text{ см}^{-1}$ , що відповідає величині  $\alpha=0,303 \text{ см}^{-1}$ ; відношення  $\frac{\alpha}{B}$  дорівнює 0,030. Стала  $x$  для НСІ дорівнює 0,0172.

Слід зазначити, що із збільшенням коливальної енергії і ослабленням зв'язку між атомами в молекулярній системі як правило, має місце збільшення асиметрії кривої потенційної енергії, оскільки фактично на відміну від відомого «параболічного» наближення гармонічного осцилятора більше значення починають мати ангармонічні складові, й в першу чергу, кубічний член (див. [1-5,154-156,165,166]).

Природньо, ангармонічності коливань, тобто відмінність коливального руху від гармонійного, визначається розходженням між реальною кривою потенційної енергії  $U(q)$  і стандартною параболою  $U^{(0)}(q) = \frac{1}{2}kq^2$ . Реальна потенційна енергетична крива, близька до своєї нижньої частини, поблизу мінімуму, до параболи, потім розширюється швидше, ніж парабола, і одна з її гілок, як правило, наближається до кінцевого межі.

У цьому випадку очевидно, що відстані між послідовними коливальними рівнями не залишаються постійними, як для гармонійного, осцилятора, а поступово зменшуються.

Взагалі слід пам'ятати, що використання моделі гармонічного осцилятора, як правило, дає у більшості сучасних задач спектроскопії молекул лише якісні результати, але завдяки простоті наближення продовжує активно використовуватися. Хоча, слід пам'ятати, що помилка із-за такої спрощеності може бути кількісно досить суттєва.

Справа у тому, що, насправді, явище сходження коливальних рівнів при збільшенні величини коливальної енергії і при наближенні цих рівнів до кордону дисоціації молекули грає дуже важливу роль в спектроскопії молекул (див. [1-5,154-156,165,166]).

Зближення коливальних рівнів при наближенні до границі дисоціації пов'язано із загальною властивістю рівнів енергії, що вони розташовуються тим тісніше, чим в більш широкій області відбувається класичний рух, тобто чим ширше потенційна крива. Слід зазначити, що кінцевість числа коливальних рівнів двохатомних молекули пов'язана з швидким наближенням кривої потенційної енергії до кінцевого межі при прагненні  $\rho = \rho_e + q$  нескінченності.

Варто нагадати добре відому наближену формула для коливальної енергії, яка враховує фактор ангармонічності:

$$E_v = \nu \left( v + \frac{1}{2} \right) - \nu x \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (1.39)$$

В формулі (1.39) крім основного члену, пропорційного  $\left( v + \frac{1}{2} \right)$  і відповідного параболічному члену у виразі для потенційної енергії, є поправочний член, пропорційний  $\left( v + \frac{1}{2} \right)^2$  і обумовлений ангармонізмом. Постійна  $x$  характеризує ангармонічність і не перевищує декількох сотих, тобто не дуже велика.

Варто привести приклад, що найбільшою 0,0285 вона є для молекули водню  $H_2$  і деяких гібридів. Відповідна формула, нагадаємо, звичайно виводиться із розкладання потенційної енергії  $U(q) = \varepsilon_{el}(\rho)$  у відомий ряд. Добре відомо (див. [1-5,154-156,165,166]), що для не дуже великих амплітуд фактор ангармонічності може бути наближено врахований шляхом додавання до параболічної енергії  $U^{(0)}(q) = \frac{1}{q} k q^2$  суми кубічного члену і члену четвертого ступеню у вигляді виду:

$$U'(q) = a q^3 + b q^4 \quad (1.40)$$

де

$$a = \frac{1}{6} \left( \frac{d^3 U}{d \rho^3} \right)_{\rho=\rho_e} = \frac{1}{6} \left( \frac{d^3 U}{dq^3} \right)_{q=0} \quad (1.41)$$

$$b = \frac{1}{24} \left( \frac{d^4 U}{d \rho^4} \right)_{\rho=\rho_e} = \frac{1}{24} \left( \frac{d^4 U}{dq^4} \right)_{q=0} \quad (1.42)$$

Природньо кубічний член  $a q^3$  є непарним відносно  $q$ , і змінює знак при зміні знаку координати, що призводить до асиметрії кривої потенційної енергії.

Варто також зазначити, що розподіл хвильових функцій у наближенні чисто гармонічного осцилятора на парні і непарні по

відношенню, до операції зміни знаку коливальної координати пов'язано з інваріантністю відповідного оператора енергії по відношенню до цієї операції.

Все сказане має важливе значення при квантовомеханічному розгляді коливань молекул, зокрема, розрахунках відповідних матричних елементів, зокрема, координати і її ступенів. Дійсно, стандартний матричний елемент координати:

$$\langle \nu | q | \nu' \rangle = \int \psi_{\nu}(q) q \psi_{\nu'}(q) dq \quad (1.43a)$$

є відмінним від нуля тільки при  $\nu' = \nu \pm 1$ . При  $\nu' = \nu \pm 1$  просте обчислення дає (див. [1-5]):

$$\langle \nu | q | \nu + 1 \rangle = \langle \nu + 1 | q | \nu \rangle = \sqrt{\frac{\hbar(\nu + 1)}{8\pi^2 M \nu}} = Q_0 \sqrt{\nu + 1}, \quad (1.43б)$$

де  $Q_0$  — нульова амплітуда коливань (20.31). Середнє значення координати тоді є просто

$$\langle \nu | q | \nu \rangle = \int \psi_{\nu}^2(q) q dq = 0. \quad (1.43в)$$

що елементарно обумовлено фактором інваріантності  $\psi_{\nu}^2(q)$  при зміні знаку координати  $q$ .

Природно і загально відомо, що вид кривих потенційної енергії для певних електронних станів є найважливішою характеристикою цих станів, і, як відомо, знання виду кривих суттєво як для вирішення завдань розрахунку ймовірностей та інтенсивностей коливальних смуг в електронно-коливальних спектрах, так і в ряді інших випадків.

Принципово важливим це є й для визначення спектра випромінювання і поглинання ядра в молекулярних системах, ймовірностей коливально-ядерних переходів при випромінюванні (поглинанні) ядра в молекулі, тобто завдань так званої кооперативної спектроскопії електрон-гамма-коливально-ротаційно-ядерних переходів. Більш того, якість розрахунку потенційних кривих енергії безпосередньо обумовлює й точність визначення інших характеристик.

Дуже добрі огляди методів обчислення кривих потенційної енергії для різни молекулярних систем, а також методів побудови кривих потенційної енергії за експериментальними даними, або з використанням .



аналітичних формул типу формули Морзе (Morse) надані у відомих монографіях та оглядових роботах (див. [1-5,154-156,165,166]).

Варто нагадати, що формула Морзе містить три сталі і дозволяє побудувати криву потенційної енергії за даними для енергії дисоціації  $D_e$ , частоти коливань  $\nu_e$ , і рівноважної відстані  $\rho_e$ , у наступному вигляді: вигляд:

$$U(\rho) = D_e \left[ 1 - e^{-\beta(\rho - \rho_e)} \right]^2 \quad (1.44a)$$

де:

$$\beta = 2\pi\nu_e \sqrt{\frac{M}{2D_e}}, \quad (1.44b)$$

Добре відомою чудовою властивістю формули Морза є те, що при строгому рішенні квантовомеханічної задачі з потенційною енергією (1.44) в точності виходить відома двочленна формула для енергії коливань з відомими сталими  $\omega = \nu_e$  та

$$\nu_e x_e = \frac{\nu_e^2}{4D_e}.$$

Даючи правильний результат поблизу  $\rho = \rho_e$  і на нескінченності, в проміжній області формула Морза але представляє в більшій мірі інтерполяційну формулу.

Для однозначного визначення виду кривої потенційної енергії потрібні додаткові дані, напр., дані про середню відстань між ядрами, яку можна оцінити із значень ротаційних сталих для відповідних коливальних рівнів. Відповідна стала для двохатомної молекули звичайно визначається наступним елементарним співвідношенням:

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 M \rho^2}, \quad (1.44b)$$

де  $\rho$  — відстань між ядрами.

Далі звичайно значення ротаційної сталої може бути усереднено по коливального руху як:

$$B_v = \bar{B} = \frac{h^2}{8\pi^2 M} \left( \frac{1}{\rho^2} \right), \quad (1.44\Gamma)$$

Серед найбільш популярних підходів до визначення потенціальних кривих молекул з використанням спектральних даних слід виділити особливо відомий квазікласичний метод Rydberg-Klein-Rees (RKR) з використанням квазікласичного наближення для обчислення поворотних точок для кожного коливального рівня, причому умова квантування має стандартний вигляд (див. [1-5,154-156,165,166]):

$$\left(v + \frac{1}{2}\right)\pi = \left(\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar}\right) \int_{R_1(v)}^{R_2(v)} [E_{v,J} - U_J(R)]^{1/2} dR \quad (1.45)$$

де  $R_1(v), R_2(v)$  - внутрішня та зовнішня поворотні точки відповідно.

Слід нагадати, що крім формули Морзе, при аналітичному визначення потенційних кривих в двохатомних молекул часто використовують й інші потенціальні вирази, напр., потенціали Rosen-Morse, Manning-Rosen, Hulbert and Hirschfelder, Dunham, Simons-Parr-Finlan Poschl-Teller, та інші (див. [1-5,154-156,165,166]).

Для нас далі важливо відзначити модель Simons-Parr-Finlan [128] (див. також [3]), яка, на наш погляд, дозволяє отримати досить ефективне аналітичне визначення потенційної кривої молекули, а саме:

$$U(r) = B_0[(r - r_e)/r]^2 \left\{ 1 + \sum_n b_n [(r - r_e)/r]^n \right\} \quad (1.46)$$

де  $B_0$  – коефіцієнти розкладання, які пов'язані із відомими коефіцієнтами Dunham (див. нижче).

Слід зазначити, що в останнє десятиріччя цей метод був реанімований у відомих роботах Глушкова-Хецеліус-Квасикової для визначення характеристик потенційних кривих двохатомних молекул (див., напр., (див. [33-33]). В цих роботах була реалізована комбінована схема побудови потенційної кривої двохатомної молекули, яка у подальшому розгляді буде використана й нами.

По-перше, використовувалась апроксимація потенціальної кривої енергії на великих відстанях  $R$  розкладань типу:

$$U(R) = D^e - \sum_n \frac{C_n}{R^n} \quad (1.47)$$

де в конкретній реалізації число враховуваних членів залежить від фізичних особливостей задачі, класу молекул і типу характеристик, які розраховуються. Більш коректне узагальнення виразу (1.47) передбачає введення відповідного обмінного члену у вигляді:

$$U(R) = D_e - \sum \frac{C_n}{R^n} - \Delta U_{\text{обм}}(R), \quad (1.48)$$

де  $D_e$  – енергія дисоціації;  
 $C_n$  – відомі параметри,  $n = 3-8$ .

По-друге, далі використовується стандартна «збурена» осциляторної модель Morse з потенціалом у вигляді:

$$U(R) = V_e \left( y^2 + \sum_{n=4}^{\infty} b_n y^n \right),$$

$$y = 1 - \exp[-\rho(R - R_e)], \quad (1.49)$$

де  $V_e, \rho, b_n$  – параметри Морзе.

На наш погляд, замість вказаних потенціалів представляється ефективним використання потенціалу Simons-Parr-Finlan [3,128,184], який має вигляд (1.46), або при введенні змінної  $x = r - r_0$ :

$$U(r) = B_0 [x/(x + r_0)]^2 \left\{ 1 + \sum_n b_n [x/(x + r_0)]^n \right\} \quad (1.50a)$$

де, згідно із роботою Simons-Parr-Finlan [3,128,184] відповідні величини у виразі для потенційної кривої  $b_i$  пов'язані із відповідними стандартними молекулярними сталими:

$$Y_{01} = B_e \left[ 1 + \frac{B_e^2}{2\omega_e^2} \left( 15b_3 + \frac{21}{2}b_1^3 - 23b_1b_2 - 23b_2 + \frac{33}{2}b_1^2 + 8b_1 - 4 \right) \right],$$

$$Y_{10} = \omega_e \left[ 1 + \frac{B_e^2}{4\omega_e^2} \left( 25b_4 + \frac{95}{2}b_1b_3 - \frac{67}{4}b_2^2 + \frac{459}{8}b_1^2b_2 - \frac{1155}{64}b_1^4 - \right. \right. \\ \left. \left. - 30b_3 + 61b_1b_2 - \frac{111}{4}b_1^3 - b_2 - \frac{33}{4}b_1^2 + 12b_1 - 6 \right) \right],$$

$$Y_{11} = \frac{B_e^2}{\omega_e} \left[ 6(b_1 - 1) + \frac{B_e^2}{\omega_e^2} \left( 175b_5 - \frac{795}{2}b_1b_4 - \frac{715}{2}b_2b_3 + \frac{5145}{8}b_1^2b_3 + \frac{4677}{8}b_1b_2^2 - \frac{14259}{16}b_1^3b_2 + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{31185}{128}b_1^5 - \frac{735}{2}b_4 + \frac{3375}{4}b_1b_3 + \frac{3091}{8}b_2^2 - \frac{21369}{16}b_1^2b_2 + \frac{61551}{128}b_1^4 + \right. \right. \\ \left. \left. + 190b_3 - 519b_1b_2 + \frac{1191}{4}b_1^3 + \frac{107}{2}b_2 - \frac{3}{8}b_1^2 - 45b_1 + 15 \right) \right]$$

$$Y_{02} = -4 \frac{(Y_{01})^3}{(Y_{10})^2}$$

$$Y_{30} = \frac{B_e^3}{2\omega_e^2} \left( 10b_4 - 35b_1b_3 + \frac{17}{2}b_2^2 + \frac{225}{4}b_1^2b_2 - \frac{705}{32}b_1^4 + \right. \\ \left. + 20b_3 - 34b_1b_2 + \frac{15}{2}b_1^3 - 6b_2 + \frac{57}{2}b_1^2 - 32b_1 + 16 \right)$$

$$Y_{20} = \frac{B_e}{2} \left[ \left( 3b_2 - \frac{15}{4}b_1^2 + 6b_1 - 6 \right) + \frac{B_e^2}{2\omega_e^2} \left( 245b_6 - \frac{1365}{2}b_1b_5 - \frac{885}{2}b_2b_4 - \frac{1085}{4}b_3^2 + \frac{8535}{8}b_1^2b_4 + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1707}{8}b_2^3 + \frac{7335}{4}b_1b_2b_3 - \frac{23865}{16}b_1^3b_3 - \frac{62013}{32}b_1^2b_2^2 + \frac{239985}{128}b_1^4b_2 - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{209055}{512}b_1^6 - 350b_5 + 1155b_1b_4 + 715b_2b_3 - \frac{7545}{4}b_1^2b_3 + \frac{20757}{8}b_1^3b_2 - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{6015}{4}b_1b_2^2 - \frac{46395}{64}b_1^5 - 105b_4 - \frac{375}{2}b_1b_3 + \frac{295}{4}b_2^2 + \frac{3999}{8}b_1^2b_2 - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{17109}{64}b_1^4 + 300b_3 - 564b_1b_2 + 213b_1^3 - 18b_2 + \frac{207}{2}b_1^2 - 72b_1 + 24 \right) \right]$$

$$Y_{21} = \frac{B_e^3}{\omega_e^2} \left( 5b_3 - 13b_1b_2 + \frac{15}{2}b_1^3 + 3b_2 + \frac{3}{2}b_1^2 - 8b_1 + 4 \right) \quad (1.506)$$

Слід зазначити, що у вище вказаних роботах Глушкова-Хецеліус-Квасикової (див., напр., (див. [33-33]) для визначення потенційних кривих двохатомних молекул та їх характеристик був також задіяний апарат формально точної ТЗ з емпіричним (неемпіричним) нульовим наближенням модельного потенціалу, причому апроксимація чисельних потенційних кривих енергії та відповідне знаходження коефіцієнтів виконувалось на основі відомого комп'ютерного коду нелінійного фітінгу методом найменших квадратів.

### **1.3 Огляд найбільш фундаментальних проблем сучасної теорії молекулярних систем**

Хоча величезна кількість інформації про властивості молекул було отримано в рамках перелічених вище типу HFR, ТЗ з HFR «0» наближенням цілому ряді завдань, зокрема перерахованих в загальному введєнні, застосування цих методів не дає адекватного вирішення проблеми багато в чому в силу неможливості коректного врахування низки складних кореляційних ефектів типу тиску континууму і ін.

Одна з причин - відсутність в достатній мірі оптимізованих базисів, особливо в разі складних молекул. Основний недолік напівемпіричних методів - це недостатня теоретична обґрунтованість, а також обмежена область застосування часто через відсутність для складних молекулярних систем будь-якої експериментальної інформації.

Багаточисленні розрахунки достатньо чітко доказали, що в залежності від якості базисів електронних орбіталей, які генеруються в тому чи іншому підході на основі теорії – Хартрі-Фока (Hartree-Fock) або ХФР (HFR) Хартрі-Фок-Рутаана та інших, різниця в значеннях таких важливих параметрів як ширини радіаційного та автоіонізаційного або безрадіаційного розпаду, ймовірності переходів, перерізи збудження, іонізації, зіткнень, потенціальні енергетичні криві, спектроскопічні молекулярні сталі, дипольні моменти, параметри коливальної та ротаційної структури спектрів може досягати декілька порядків (див. [3,154-156,165,166]), причому ситуація стає для особливо складних молекул дуже критичною!

Ключове значення в аспекті досягнення коректних результатів відіграє прецизійне урахування обмінно-кореляційних ефектів другого та

вище порядків теорії збурень, зокрема, обмінно-поляризаційної взаємодії та екранувальної взаємодії.

Всі основні положення методу обґрунтовуються фактично з використанням фейнманівської техніки діаграм. Багаточисленні розрахунки різноманітних параметрів молекулярних систем, напр., ширини радіаційного та автоіонізаційного або безрадіаційного розпаду, ймовірності переходів, перерізи збудження, показали, що серед обмінно-кореляційних ефектів особливе значення мають поляризація остову, енергетична залежність міжквасичастинкової взаємодії, дуже специфічний ефект так званого «розмазування» вихідного стану по незоромому набору додаткових конфігурацій, внесок станів континууму та інші.

Серед найбільш широко використовуємих в квантовій теорії молекул методів лише одиничні дозволяють в чи іншій мірі кількісно адекватно враховувати вказані ефекти (див. [5,154-156,165,166]).

У той же час, практично всі зазначені методи мають поряд з відомими перевагами і цілий ряд надто принципових недоліків, а саме:

- 1) невиконання принципу калібрувальної інваріантності (при обчисленні характеристик молекул, які залежать від електронної густини);
- 2) недостатня якість базисів нерелятивістських (релятивістських) електронних орбіталей;
- 3) недостатньо висока точність обчислення матричних операторів, які відповідають за ключові фундаментальні властивості молекул (у конкретних схемах молекулярних розрахунків);
- 4) недостатня якість нульового наближення ТЗ в версіях типу Релея-Шредінґера (Меллера-Плессета) й відповідно недостатньо висока збіжність відповідних рядів теорії збурень для енергетичних характеристик;
- 5) недостатньо висока точність обчислення поправок другого і вище порядків ТЗ, які відповідають складним обмінно-кореляційним (поляризаційним) ефектам.

Послідовний урахування поправок другого і вище порядків ТВ дозволяє отримати енергії станів в двохатомних димерах лужних елементів і інших простих молекулах з точністю, достатньою для експериментального вивчення тонких ефектів зв'язку; проте значні обчислювальні проблеми, які тут як і раніше мають місце, незважаючи на

прогрес обчислювальної техніки, не дозволяють відносно просто розраховувати більш складні молекули. Крім того, тут мають місце ті ж принципові проблеми, що і в теорії атома.

Всі перелічені вище комплекси традиційних труднощів багаточастинкової теорії молекулярних систем становляться ще більш складними при розв'язанні задач сучасної спектроскопії молекул у зовнішньому електричному або магнітному або змінному електромагнітному полі, напр., полі лазерного випромінювання, високої інтенсивності.

Справа у тому, що до перелічених вище труднощів додаються дуже складні проблеми, які виникають при урахуванні одночасно й обмінно-кореляційних поправок й поправок за рахунок ядерної динаміки, або при побудові нестационарної квантової теорії й використанні залежного від часу рівняння Шредінгера.

Це в повній мірі відноситься й до задач такого відносно фактично нового напрямку у молекулярній оптиці та спектроскопії, а саме, лазерної (гравітаційної) електрон-гамма-коливально-ротаційно-ядерної спектроскопії молекул, який лежить на стику оптики і спектроскопії молекул, теорії ядра. Варто нагадати, що до числа перших досліджених ефектів цього напрямку звичайно слід віднести загально відомі ефекти типу Szilard-Chalmers (UK; 1934; процес дисоціації молекули під дією випромінювання  $\gamma$ -квантів з великою енергією), Mössbauer (Germany; 1957; резонансне випромінювання і поглинання гамма-променів ядром атома в твердому тілі) [33-35], виконані ще в середині минулого сторіччя.

Далі слід процитувати відому серію робіт Letokhov-Ivanov-Minogin (1975) , де були представлені надані якісні, напівкількісні моделі та зроблені оцінки ймовірностей деяких комбінованих переходів у спектрі деяких розширену й чітку класифікацію груп так званих комбінованих ефектів у кооперативній електрон-гама-ядерній спектроскопії склад Letokhov (див. таблицю 1.1) [33-35]; було встановлено послідовний зв'язок між фундаментальними параметрами, які звичайно вивчаються і розраховуються в атомній оптиці та спектроскопії, фізиці ядер і оптиці та спектроскопії молекулярних систем. Виключна важливість цих досліджень пов'язана із висновком щодо органічного зв'язку між явищами, в яких приймають участь як електрони, фотони та атомні системи, тай й молекулярні системи.

Мова фактично про дослідження змішаних чисто атомно-молекулярних й чисто ядерних переходів у відповідних спектрах.

З фізичної точки зору при випромінюванні або поглиненні  $\gamma$  – кванта ядром у молекулі природно має місце змінення коливально-ротаційного стану. Як наслідок, ядерна лінія  $\gamma$  – випромінювання (поглинання) здобуває складну структуру, зокрема, біля шуканих  $\gamma$ - ліній ядра утворюється система сателітів,

Таблиця 1.1 – Зв'язок між фундаментальними параметрами та ефектами , які звичайно вивчаються і розраховуються в атомній оптиці та спектроскопії, фізиці ядер і оптиці та спектроскопії молекулярних систем (див. текст)

Ефект	Можливий прояв і використання ефекту
1. Ефект віддачі	1. Змішанні електрон $\gamma$ - ядерні оптичні квантові переходи в атомах та молекулах 2. Лазерне звуження $\gamma$ - ліній випромінювання ядер
2. Надтонка взаємодія ядра з електронами атому або молекули	1. Оптична (лазерна) поляризація ядер 2. Визначення властивостей ядра по СТС структурі 3. Детектування аномальних ядер
3. Ефект Доплера	1. Лазерне звуження лінії $2\gamma$ - анігіляційного випромінювання позитронію 2. Лазерна монохроматизація протонного пучка

розташованих від основної  $\gamma$ - лінії на відстані, яка у сенсі енергетики відповідає зміненням внутрішньої енергії молекули.

Природно, інтенсивність випромінювання шуканих сателітів визначається ймовірностями відповідних коливально-ротаційно-ядерних переходів. Представляється логічним у нульовому наближенні виникнення супутників в електронному спектрі молекули пов'язати із ефектом кінематичної віддачі при випромінюванні  $\gamma$ -кванта (модель Letokhov-Ivanov-Minogin, 1975).

Фактично по фізиці справи, існуючий зв'язок між ядром і електронними оболонками атомної або молекулярної системи індукує й сукупність змішаних кооперативних електрон-гамма-ядерних (коливально-ротаційно-ядерних) переходів.



Для випадку двохатомної молекули згідно із моделлю Летохова-Міногіна [25,26], ймовірність комбінованого переходу "i" → "f" зі дається стандартним виразом золотого правила Фермі але з оператором кінематичної віддачі, а саме:

$$W_{fi}^{ba} = A_{ba} \left| \langle \Psi_f^*(\vec{r}) \left| e^{-i\vec{k}_\gamma \vec{R}} \right| \Psi_i(\vec{r}) \rangle \right|^2 = A_{ba} P_{fi}, \quad (1.51)$$

де  $\vec{k}_\gamma$  - хвильовий вектор  $\gamma$  -кванта,

$A_{ba}$  -  $\gamma$  - ймовірність переходу між двома рівнями вільного ядра,

$\Psi_i(\vec{r})$  - хвильові функції, що описують стан електрона.

Координати  $\vec{r}$  і  $\vec{R}$  в (1.51) пов'язані співвідношенням виду

$$\vec{R} + \frac{m}{M} \vec{r} = 0,$$

де  $\vec{r}$  - координата електрона,  $\vec{R}$  - координата центру мас ядра.

Ймовірність кооперативного електрон-гамма-ядерного переходу визначається наступним чином [20]:

$$P_{fi} = \left( k_\gamma \frac{m}{M} \right)^2 \left| \langle \Psi_f^*(\vec{r}) \left| \vec{n}_\gamma \vec{r} \right| \Psi_i(\vec{r}) \rangle \right|^2 = \left( k_\gamma \frac{m}{M} \right)^2 (\vec{r}_{if} \vec{n}_\gamma)^2, \quad (1.52)$$

де  $i \neq f$ ,  $\vec{n}_\gamma$  - одиничний вектор у напрямку  $\vec{k}_\gamma$ ,  $\vec{r}_{if}$  - матричний елемент

дипольного моменту переходу "i" → "f".

Як вказувалось Летоховим і співр. [20], напр., відносна інтенсивність чисто електронних супутників і відповідно ймовірність таких комбінованих переходів не є великою через слабкий зв'язок електронного руху і руху ядра при віддачі. Також визначалось, що на відміну від атомних систем, де мають місце або чисто електронні переходи, або змішані електрон-гамма-ядерні, фізика кооперативних коливально-ротаційно-гамма-ядерних переходів в молекулах є значно більш складною різноплановою. Серед існуючих теоретичних підходів можна виділити просту модель гармонічного осцилятора, використану в оригінальних роботах Летохова-Міногіна [25,26], більш кількісно послідовні моделі

Глушкова-Хецеліус і співр. (див. [32-34]) на основі моделювання двохатомних молекул з використанням наближення модельного потенціалу.

У будь-якому випадку, побудова кількісно послідовних моделей для обчислення характеристик перелічених кооперативних переходів й взагалі явищ, а також пошук кандидатів найбільш оптимальних кандидатів на експериментальне дослідження і спостереження кооперативних ефектів залишаються дуже актуальними проблемами сучасної оптики і спектроскопії молекулярних систем, й, зокрема, спектроскопії кооперативних лазерних електрон-гамма-коливально-ротаційно-ядерних переходів у молекулах.

Також сюди слід додати й сукупність можливих відносно нових ефектів спектроскопії молекулярних систем в інтенсивному електромагнітному полі, які супроводжуються феноменом детерміністичного оптичного хаосу.

В цьому напрямку було виконано досить велика кількість робіт, але в переважній більшості з них використовувались методи класичної механіки., в той час як за теперішнього часу до числа актуальних відноситься розробка саме квантових моделей хаосу в молекулярних системах.

Проблематика з оптичним квантовим хаосом раніше розглядалася виключно з точки зору теорії та динаміки класичних систем (див. [1-5,154-156,165,166]).

Довгий час вважалося найбільш природним вивчення феномена хаосу на основі методів класичної механіки і якісної теорії диференціальних рівнянь, і в теорії молекул саме така ситуація й мала місце.

В межах класичної механіки вводилися та активно використовувалися багато специфічних термінів та характеристик, зокрема, біфуркація, нестійкість, граничний цикл, дивний атрактор і т.ін. [1-3,57-64,111-135]. Їх застосування до класичних та квантових на перших порах виявляється також цілком прийнятним, більш того, часто сценарій встановлення хаотичної динаміки в квантових моделях в чому (не завжди) аналогічний класичному.

Найбільш відома й популярна задача про реалізації детерміністичного хаосу у квантових системах відноситься до атому водню у магнітному полі. Справа у тому, що ця задач допускає як класичне так й квантове

розглядання. Фізика та динаміка виникнення хаосу в таких системах відповідає наступній якісній теорії.

Наприклад, стохастичний рух електрона в атомі водню у магнітному полі інтерпретується на мові розгляду певного типу резонансних взаємодій мод, що відповідають руху в цих полях, причому область його прояви звужується при збільшенні того чи іншого взаємодії. На рисунку 1.1 надана схема областей руху електрона на площині моменту  $L$  і безрозмірного параметру  $f = [E - E_{\min}(L)] [E_s(L) - E_{\min}(L)]^{-1}$

Якісна картина процесу встановлення хаотичної динаміки в атомі водню в магнітному полі є такою. зовнішнє, наприклад, магнітне поле призводить до появи первинних нелінійних резонансів, сильна взаємодія між якими призводить до появи вторинних резонансів і виникненню стохастичних шарів в околиці сепаратриси резонансів, аж до освіти павутини Арнольда. При значенні напруженості зовнішнього поля вище деякого критичного значення різні стохастичні шари зливаються, приводячи до виникнення в системі глобальної стохастичності.

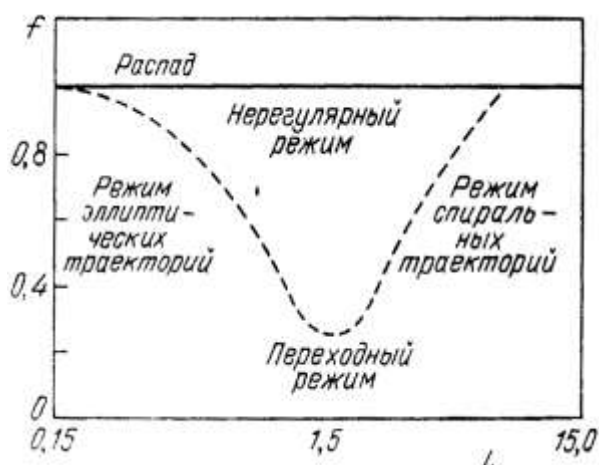


Рисунок 1.1 – Схема областей руху електрона на площині моменту  $L$  і безрозмірних характерних параметрів в задачі про атом водню у магнітному полі  $f = [E - E_{\min}(L)] [E_s(L) - E_{\min}(L)]^{-1}$

На рисунку 1.2 наведений вид фазових траєкторій  $p_\rho, \rho$  електрона в площині  $z = 0$  для ряду значень характеристичних параметрів задачі про атом водню у магнітному полі. Аналіз цих даних є досить відомим й тривіальним і полягає у наступному:

а) область еліптичних траєкторій відповідає звичайному руху по кеплеровським еліпсам, витягнутих уздовж позитивної або негативної осі

(лібратори); тут вірна умова  $E \geq -1/10L^2$ ; основна частина траєкторій (ротатори) відповідає руху по еліпсах, близьким до площини  $x, y$ ;

б) область спіральних траєкторій реалізується в сильному магнітному полі і відповідає різкого поділу періодів рухів уздовж (вісь  $Oz$ ) і поперек магнітного поля;

в) нерегулярний режим руху реалізується при порівнянній величині взаємодії електрона з кулонівським і магнітним полем і виявляється в тому, що траєкторія суцільним чином заповнює фазовий  $(p_\rho, \rho)$ -простір (див. рис. 1.2); механізм виникнення стохастичного руху в класичній динаміці до кінця не ясний, хоча, очевидно, пов'язаний з резонансами 2 наявних періодичних рухів: по кеплерівському еліпсу і ларморовской окружності;

г) тут реалізується перехідний режим при порівнянних взаємодіях, але при менших енергіях (режим стійкого руху), причому при  $L \sim 1.5$  рух різко відмінний як від еліпсів, так і кіл.

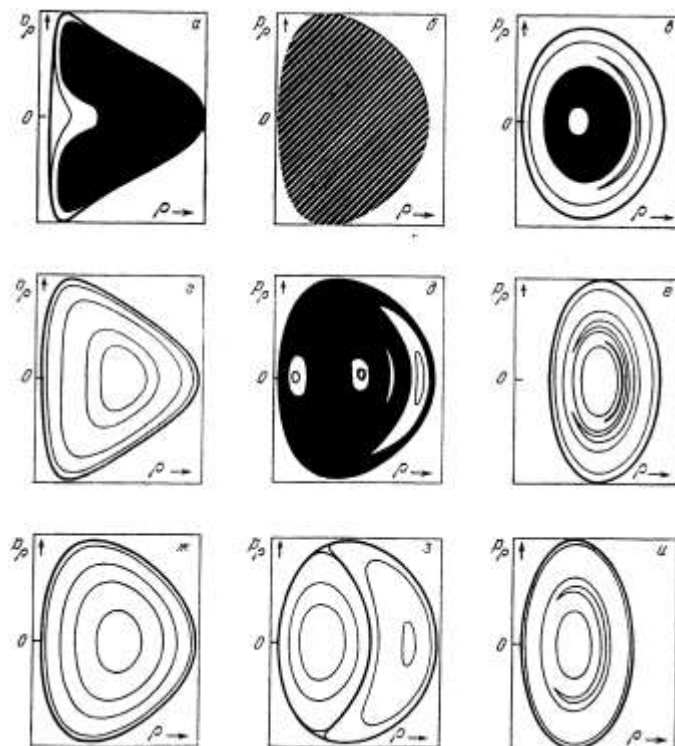


Рисунок 1.2 - Вид фазових траєкторій  $(p_\rho, \rho)$  електрона в площині  $z = 0$  для ряду значень характеристичних параметрів задачі про атом водню у магнітному полі

Неважно зрозуміти, що аналіз феномену хаосу в квантових системах може проводитися не тільки на основі методів класичної механіки (фактично з використанням чисельних моделей інтегрування

ньютонівських рівнянь руху), але й на основі напівкласичних або цілком квантових моделей. Добре відомі в теорії хаосу для квантових систем такі підходи як зокрема, метод квантових траєкторій (квантування до класичної механіки), інтервалів по траєкторіях Фейнмана-Хігса, теорії «періодичних орбіт» Гутзвіллера, методу замкнених орбіт Делоса, хаос-геометричний формалізм, розроблений в роботах Глушкова і співр. (див. [13,58]). До зазначених методів варто також додати і ще кілька відомих в квантовій теорії підходів як , наприклад, метод комплексних координат, реалізований в серії робіт Деланде і співр., теорія випадкової матриці Фрієдріха-Вінтгена, метод діагоналізації на воднеподібному базисі Хегерфелдта-Хеннеберга і Преображенського-Рапопорта, квазікласична модель Кучієва-Сушкова, чисельно-квантово-динамічні і моделі Глушкова і співр. (див. [6,25, 42-5158,93,94]).

Розвиток й застосування перелічених методів дозволили отримати цілу низку принципово важливих результатів, в основному для атомних систем в інтенсивному електричному або магнітному полі. Було показано, що атомні системи являють собою досить реалістичні приклади не інтегрованих систем, в яких мають місце квантові прояви класичного хаосу. Це стимулювало значне число робіт з вивчення динаміки багатоелектронних, збуджених атомів в магнітному або окремо електромагнітному полі, а також схрещених електричному і магнітному полях. А той же час слід особливо зазначити, що у випадку молекулярних систем у зовнішньому електромагнітному полі ситуація видається драматичною, оскільки відповідних робіт з хаосу в молекулах фактично тільки одиниці.

#### **1.4 Висновок до розділу 1**

Основні висновки оглядового розділу зводяться до наступного:

1). До числа традиційно важливих та актуальних проблем сучасної оптики та спектроскопії двохатомних молекул відноситься подальше удосконалення, а також розвиток принципово нових методів розрахунку енергетичних, радіаційних та спектральних властивостей молекулярних систем з одночасним прецизійним урахуванням обмінно-кореляційних ефектів, ефектів детерміністичного оптичного хаосу ,а також так званих кооперативних оптичних ефектів; конкретні обчислення перелічених

характеристик для широкого кола двохатомних молекул, у тому числі, дімерів лужних елементів, залишається дуже актуальною та важливою задачею сучасної спектроскопії двохатомних молекул; при цьому принципово важливою для отримання точності обчислень на рівні спектроскопічної є необхідність коректного прецизійного урахування обмінно-кореляційних багатоквазічастинкових ефектів, використанні оптимізованих базисів електронних орбіталей тощо.

2). До числа дуже актуальних проблемам сучасної оптики і спектроскопії молекулярних систем, й, зокрема, спектроскопії кооперативних лазерних електрон-гамма-коливально-ротаційно-ядерних переходів у молекулах відноситься комплекс завдань щодо побудови кількісно послідовних моделей для обчислення характеристик перелічених кооперативних переходів й взагалі явищ, а також пошук кандидатів найбільш оптимальних кандидатів на експериментальне дослідження і спостереження кооперативних ефектів залишаються

3). Принципово актуальним є розвиток відповідних послідовних квантових теорій оптичного хаосу для молекулярних систем в інтенсивному електромагнітному полі. Звичайно заслуговують на обов'язковий додатковий аналіз і можливості подальшого дослідження: передбачення властивостей нових гібридних молекулярних систем, відкриття нових особливостей елементарних атомно-молекулярних процесів у кріогенній плазмі, нових оптичних та спектральних явищ та ефектів в молекулярній спектроскопії, індукованих зовнішнім лазерним випромінюванням тощо.

Основні положення цього розділу викладені в публікаціях [261-296].

## РОЗДІЛ II

# НОВИЙ КОМБІНОВАНИЙ МЕТОД ФУНКЦІЙ ГРІНА ТА КВАЗІЧАСТИНКОВОЇ ТЕОРІЇ ФУНКЦІОНАЛА ГУСТИНИ ДО ОПИСУ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ТА СПЕКТРАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ, КОЛИВАЛЬНОЇ СТРУКТУРИ ФОТОЕЛЕКТРОННИХ СПЕКТРІВ ДВОАТОМНИХ МОЛЕКУЛ

### 2.1 Вступ. Особливості ефективного методу опису коливальної структури фотоелектронних спектрів

У цьому розділі ми викладемо основи нового комбінованого підходу до розрахунку електронної структури, енергетичних та спектральних параметрів, коливальної структури в фотоелектронних спектрах молекулярних систем, який ґрунтується на методу функції Гріна (ФГ), техніці систем багатьох частинок і квазічастинковому QR формалізмі функціонала густини DFT (в фермі-рідинної версії), запропонуємо нову ефективну процедуру опису функції густини станів, яка описує коливальну структуру в молекулярних фотоелектронних спектрах в одно-квазі-частинковому наближенні, представимо нові ефективні процедури обчислення вертикальних потенціалів іонізації, спектроскопічних факторів, сталих зв'язку та параметрів коливальної структури фотоелектронних спектрів двоатомних молекул.

Слід особливо відзначити, що розроблений нами новий комбінований підхід зберігає послідовність і коректність традиційного методу на основі апарату функцій Гріна, проте за рахунок імплементації квазічастинкової теорії функціонала густини DFT з акуратним урахуванням у тому числі й складних обмінно-поляризаційних ефектів виявляється в обчислювальному відношенні значно ефективніше, перспективніше й, що особливо важливо значно точніше, навіть у порівнянні із оригінальними версіями окремо як методу функцій Гріна, так й стандартної теорії DFT Kohn-Sham.

Слід зазначити, що ключовою характеристикою, що містить інформацію про коливальну структуру молекулярної системи, а також потенціал іонізації є густина зайнятих станів. Схема визначення густини станів в рамках шуканого комбінованого підходу суттєво базується на прийнятій у формалізмі функцій Гріну процедура, але в нашому випадку

імплементує всі переваги теорії DFT.

На додаток до цього, в рамках одноквазічастинкового наближення розвиваються нові методики урахування ку ефектів перебудови молекулярної системи, а також багатоелектронних ефектів кореляції і обміну, урахування яких в молекулярних завданнях, як відомо, на порядок складніший ніж у відповідних атомних завданнях.

Важливо також особливо відзначити, що в розробляемому нами підході немає необхідності використовувати в якості вихідних даних інформацію про відповідний молекулярному іон, більш того, всі переходи, за винятком переходів між лінійної і нелінійними конфігураціями включені в розгляд.

Густина станів з цілком прийнятною точністю апроксимується виразом з використанням апроксимується з використанням декількох констант зв'язку вже в 1-QP DFT наближенні, при цьому на відміну від звичайної версії методу GF, де потрібно обчислювати суми другого порядку ТЗ, що, як правило, призводить до досить високої погрішності при обчисленні молекулярних параметрів, обчислювальна процедура в нашому підході істотно спрощена за рахунок використання формалізму квазічастинкової теорії функціонала густини. Добре відомі обчислювальні труднощі при розрахунках обмінно-кореляційних поправок к поправок другого та вищих порядків ТЗ.

## 2.2 Гамільтоніан молекулярної системи. Густина станів у одноквазічастинковому наближенні

Як вже вказувалося, ключовою характеристикою, що містить інформацію про коливальну структуру молекулярної системи, а також потенціал іонізації молекулярної системи є густина зайнятих станів, яка в межах формалізму вторинного квантування визначається як [156]:

$$N_k(\epsilon) = (1/2\pi\hbar) \int dt e^{i\hbar^{-1}\epsilon t} \langle \Psi_0 | a_k^t(0) a_k(t) | \Psi_0 \rangle, \quad (2.1)$$

де  $|\Psi_0\rangle$  - точна хвильова функція розглянутої молекулярної системи в основному стані,  $a_k(t)$  - оператор знищення електрона (в уявленні Гейзенберга).

У разі визначення енергії спорідненості електрона цікавість,



природно, представляє Густина незайнятих станів:

$$N_k(\epsilon) = (1/2\pi\hbar) \int dt e^{i\hbar^{-1}\epsilon t} \langle \Psi_0 | a_k(t) a_k^\dagger(0) | \Psi_0 \rangle. \quad (2.2)$$

Як це прийнято у сучасній квантовій теорії молекул зручною стартовою формою для повного гамільтоніану молекулярної системи варто вибрати наступну форму:

$$H = T_E(\partial/\partial x) + T_N(\partial/\partial X) + U(x, X), \quad (2.3)$$

де  $T_E$   $T_N$  - оператори кінетичної енергії відповідно для електронної підсистеми та ядерної підсистеми.

Оператор потенціальної енергії  $U$  пдалі може бути визначений стандартно як:

$$U(x, X) = U_{EE}(x) + U_{NN}(X) + U_{EN}(x, X), \quad (2.4)$$

де  $x$  позначає координати електронної підсистеми,  $X$  – ядерні координати, а потенціал  $U_{EE}$  описує електромагнітну (взагалі кажучи, змінену кулонівські взаємодії між квазічастинками в системі).

Далі, як це прийнято у стандартному формалізмі функцій Гріну при застосування до опису електронної структури молекулярної системи (див., напр., [156-160]), в розгляд вводиться відомий польовий оператор наступного вигляду:

$$\Psi(R, \theta, x) = \sum_i \phi_i(x, R, \theta) a_i(R, \theta), \quad (2.5)$$

У виразі (2.5) фігурують одноквазічастинкові хартрі-фоковські або HFR функції  $\phi_i$ , а оператор  $a_i$  є оператором знищення HFR квазічастинки в стані з квантовими числами  $i$ .

Стартовий оператор енергії для молекулярної системи далі повністю співпадає із стандартним, відомим в теорії функцій Гріну для молекули а а саме:

$$H = H_{EN}(R, \theta_0) + U_{NN}(R, \theta_0) + T_N(\partial/\partial R), \quad (2.6)$$

$$H_{EN} = \sum_i \epsilon_i(R) a_i^t a_i + \frac{1}{2} \sum V_{ijkl}(R) a_i^t a_j^t a_l a_k - \sum_{ij} \sum_{k \in f} [V_{ikkj}(R)] a_i^t a_j, \quad (2.7)$$

$$V_{ijkl} = \langle ij | e^2 | r - r' |^{-1} | kl \rangle. \quad (2.8)$$

Слід зазначити, що у формулах (2.6) введена фіксована координата  $\theta (\theta = \theta_0)$

При цьому задача на власні функції гамільтоніану (2.6)-(2.8)  $|x, R, \theta_0\rangle_E \times |R\rangle_N$  і власні значення енергії формулюється звичайним чином.

Як вказувалося в оглядовому розділі, для молекулярних систем звичайно використовується адіабатичне наближення і далі виконується стандартна процедура розкладання складових оператору енергії в ряди біля значення координати  $R_0$  (рівноважний між'ядерна відстань).

В результаті далі стандартним чином можна записати стартовий гамільтоніан молекулярної системи з використанням звичайних безрозмірних нормальних координат  $Q_s$ , та операторів знищення і народження коливальних квантів (відповідно  $-b_s$  і  $b_s^t$ ),

$$Q_s = (1/\sqrt{2})(b_s + b_s^t), \\ \partial / \partial Q_s = (1/\sqrt{2})(b_s - b_s^t). \quad (2.9)$$

у вигляді, який містить відповідно член  $H_E$ , що описує рух електронів при фіксованих ядрах молекули у рівноважній геометрії молекули, член  $H_N$ , що описує вже рух ядер в реалістичному негармонічному гармонійному наближенні, а також перехресний член  $H_{EN}^{(1)}$ , який описує зв'язок між рухом в електронній підсистемі, та відповідно ядерній підсистемі молекули, а також член  $H_{EN}^{(2)}$ , який враховує змінення міжквaziчастинкової взаємодії внаслідок впливу руху в ядерній підсистемі.

Шуканий гамільтоніан має вигляд [147,148]:

$$H = H_E + H_N + H_{EN}^{(1)} + H_{EN}^{(2)}, \quad (2.10)$$

$$H_E = \sum_i \epsilon_i(R_0) a_i^t a_i + \frac{1}{2} \sum V_{ijkl}(R_0) a_i^t a_j^t a_l a_k - \sum_{i,j} \sum_{k \in f} [V_{ijk}(R_0) - V_{ikkj}(R_0)] a_i^t a_j, \quad (2.10a)$$

$$H_N = \hbar \sum_{s=1}^M \omega_s (b_s^t b_s + \frac{1}{2}), \quad (2.106)$$

$$H_{EN}^{(1)} = 2^{-1/2} \sum_{s=1}^M \left( \frac{\partial \epsilon_i}{\partial Q_s} \right)_0 (b_s + b_s^t) [a_i^t a_i - n_i] + \\ + \frac{1}{4} \sum_i \sum_{s, s'=1}^M \left( \frac{\partial^2 \epsilon_i}{\partial Q_s \partial Q_{s'}} \right)_0 (b_s + b_s^t) (b_{s'} + b_{s'}^t) [a_i^t a_i - n_i], \quad (2.10B)$$

$$H_{EN}^{(2)} = 2^{-3/2} \sum_{s=1}^M \left( \frac{\partial V_{ijkl}}{\partial Q_s} \right)_0 (b_s + b_s^t) [\delta v_1 a_i^t a_j^t a_k + \delta v_2 a_l a_k a_i^t a_j^t + 2\delta v_3 a_j^t a_k a_l a_i^t] +$$

+

$$\frac{1}{8} \sum_{s, s'=1}^M \left( \frac{\partial^2 V_{ijkl}}{\partial Q_s \partial Q_{s'}} \right)_0 (b_s + b_s^t) (b_{s'} + b_{s'}^t) [\delta v_1 a_i^t a_j^t a_k + \delta v_2 a_l a_k a_i^t a_j^t + 2\delta v_3 a_j^t a_k a_l a_i^t],$$

$$\begin{aligned} n_i = 1 & \quad i \in f, & \quad \delta \sigma_f = 1 & \quad (ijkl) \in \sigma_f, \\ = 0, & \quad i \notin f, & \quad = 0 & \quad (ijkl) \notin \sigma_f, \end{aligned} \quad (2.10Г)$$

Тут  $\epsilon_i$ - одноквазічастинкові енергії,  $\omega_s$  – частоти.

Зазначимо, що індекси  $v_1, v_3$  фактично сигналізують, що відповідно принаймні одна з  $\phi_k$  і  $\phi_l$  чи  $\phi_i$  і  $\phi_j$  відповідає незайнятим станами. Згідно із загальним визначенням, відповідні сталі зв'язку є похідними від одноквазічастинкових 1-QP енергій по нормальним координатам.

Слід зазначити, що у стандартній версії методу функцій Гріну, напр., версії Седербаума і співр., одноквазічастинкове наближення відповідає відомому наближенню Хартрі-Фока або Хартрі-Фока-Рутаана, тобто, тобто в нульовому наближенні абсолютно не враховуються одноквазічастинкові кореляційні ефекти.

Наша теорія фундаментально відрізняється від шуканих стандартних версій, зокрема, за рахунок іншого визначення нульового одноквазічастинкового наближення (квазічастинки мають кореляційну оболонку).

Відповідно нульове наближення невзаємодіючих квазічастинок характеризується 1-QP гамільтоніаном  $H_0(1-QP)$ :

$$\begin{aligned}
H_0 = & \sum_i \epsilon_i(R_0) a_i^t a_i + \sum_{s=1}^M \hbar \omega_s (b_s^t b_s + \frac{1}{2}) + \\
& + \sum_{s=1}^M \sum_i 2^{-1/2} \left( \frac{\partial \epsilon_i}{\partial Q_s} \right) [a_i^t a_i - n_i] (b_s + b_s^t)_0 + \\
& + \sum_{s,s'=1}^M \sum_i \frac{1}{4} \left( \frac{\partial^2 \epsilon_1}{\partial Q_s \partial Q_{s'}} \right) [a_i^t a_i - n_i] (b_s + b_s^t) (b_{s'} + b_{s'}^t).
\end{aligned} \tag{2.11}$$

Далі, як прийнято, якщо  $|\Phi_0\rangle$  – це добуток відповідно електронного та коливального станів системи (причому:

$$|\Phi_0\rangle = |\Phi_0\rangle |0\rangle,$$

де  $|0\rangle$  – стан, в якому відсутній коливальний квант,  $b_s |0\rangle = 0$  для всіх  $s$ ,  $|\Phi_0\rangle$  – основний стан оператора  $\sum \epsilon_i(R_0) a_i^t a_i$ , то стандартне визначення густини зайнятих станів в системі у нульовому одноквазічастинковому наближенні буде мати вигляд:

$$N_k^0(\epsilon) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\hbar^{-1}\epsilon t} \langle \Phi_0 | a_k^t(0) a_k(t) | \Phi_0 \rangle, \quad k \in f \tag{2.12a}$$

$$a_k(t) = e^{i\hbar^{-1}H_0 t} a_k e^{-i\hbar^{-1}H_0 t}. \tag{2.12б}$$

Після деяких перетворень, з формул (2.11) і (2.12) далі очевидно випливає, що

$$N_k^0(\epsilon) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\hbar^{-1}(\epsilon - \epsilon_k)t} \langle 0 | e^{\pm i\hbar^{-1}\tilde{H}_0 t} | 0 \rangle, \tag{2.13}$$

з відповідним одноквазічастинковим оператором

$$\tilde{H}_0 = \sum_{s=1}^M \hbar \omega_s b_s^t b_s + \sum_{s=1}^M g_s^k (b_s + b_s^t) + \sum_{s,s'=1}^M \gamma_{ss'}^k (b_s + b_s^t) (b_{s'} + b_{s'}^t), \tag{2.14}$$

де

$$g_s^i = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\partial \epsilon_i}{\partial Q_s} \right)_0, \quad \gamma_{ss'}^i = \pm \frac{1}{4} \left( \frac{\partial^2 \epsilon_i}{\partial Q_s \partial Q_{s'}} \right)_0. \quad (2.15)$$

$$g_s^i = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\partial \epsilon_i}{\partial Q_s} \right)_0, \quad \gamma_{ss'}^i = \pm \frac{1}{4} \left( \frac{\partial^2 \epsilon_i}{\partial Q_s \partial Q_{s'}} \right)_0. \quad (2.16)$$

Наступний крок – реалізація процедури визначення густини в одноквазічастинковому наближенні. Ця задача стандартно розв'язується у звичайній версії методу функцій Гріна (див., напр., [147,148]).

Дійсно, в якості першого кроку до подальшого визначення (2.13) потрібно ввести нові оператори

$$c_s = \sum_{l=1}^M (\lambda_1^{sl} b_l + \lambda_2^{sl} b_l^t) \quad (2.17)$$

з дійсними коефіцієнтами  $\lambda_1^{sl}, \lambda_2^{sl}$  [147].

Коефіцієнти  $\lambda_1^{sl}, \lambda_2^{sl}$  визначаються тепер тим же способом, що і  $\tilde{H}_0$ , який, виражений в нових операторах, набуває вигляду:

$$\tilde{H}_0 = \sum_{s=1}^M \hbar \omega_s c_s^t c_s + \sum_{s=1}^M \hat{g}_s (c_s + c_s^t) + k. \quad (2.18)$$

Проводячи зворотне перетворення

$$b_s = \sum_{l=1}^M (\lambda_1^{ls} c_l - \lambda_2^{ls} c_l^t) \quad (2.19)$$

в (2.15) і порівнюючи з (2.18), неважко отримати рівняння вигляду Cederbaum et al [147,148], всі параметри визначаються фактично вже в новому (не HFR) одноквазічастинковому наближенні:

$$\sum_l \hbar \omega_l (\lambda_1^{sl} \lambda_1^{s'l} + \lambda_2^{sl} \lambda_2^{s'l}) + 2 \sum_{l'} \gamma_{ll'} (\lambda_1^{sl} - \lambda_2^{sl}) (\lambda_1^{s'l'} - \lambda_2^{s'l'}) = 0 \quad (s \neq s'), \quad (2.20)$$

$$\sum_l \hbar \omega_l (\lambda_1^{s'l} \lambda_2^{sl} + \lambda_1^{sl} \lambda_2^{s'l}) - 2 \sum_{l'} \gamma_{ll'} (\lambda_1^{sl} - \lambda_2^{sl}) (\lambda_1^{s'l'} - \lambda_2^{s'l'}) = 0, \quad (2.21)$$

$$\hbar\hat{\omega}_s = \sum_l \hbar\omega_l (\lambda_1^{sl} + \lambda_2^{sl})^2, \quad (2.22)$$

$$\hat{g}_s = \sum_l g_l (\lambda_1^{sl} + \lambda_2^{sl}), \quad (2.23)$$

$$k = \sum_l \frac{1}{2} (\hbar\hat{\omega}_l - \hbar\omega_l). \quad (2.24)$$

Рівняння (2.20) і (2.21) разом з (2.16) і (2.17) складають систему  $2M^2$  незалежних рівнянь для  $2M^2$  невідомих коефіцієнтів  $\lambda_1^{sl}, \lambda_2^{sl}$ . Вирішення цієї системи в принципі дозволяє визначити зміни в нормальних координатах в термінах квазічастинкових констант взаємодії  $\gamma_{ss'}$ .

Рівняння (2.22) - (2.24), природно, визначають коливальні частоти  $\hat{\omega}_s$  іона, нові параметри взаємодії  $\hat{g}_s$  і константу  $k$  в новому квазічастинковому наближенні. Далі, як звичайно, можна ввести унітарний оператор:

$$U = \prod_{l=1}^M \exp[f_l(c_l - c_l^t)] \quad (2.25)$$

який діагоналізує  $\tilde{H}_0$ ; при цьому  $f_l = \hat{g}_l / \hbar\hat{\omega}_l$  і далі маємо:

$$U\tilde{H}_0U^t = \sum_s \hbar\hat{\omega}_s c_s^t c_s + \Delta\epsilon \quad (2.26)$$

$$\Delta\epsilon = k - \sum_s \hat{g}_s^2 / \hbar\hat{\omega}_s. \quad (2.27)$$

З урахуванням останніх формул (2.13) можна переписати в наступному вигляді [148]:

$$N_k^0(\epsilon) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int dt \exp[i\hbar^{-1}(\epsilon - \epsilon_k \pm \Delta\epsilon_k)t] \langle 0 | U^t \exp\left(\pm i \sum_s \hat{\omega}_s c_s^t c_s t\right) U | 0 \rangle \quad (2.28)$$

або використовуючи символ  $|\hat{n}\rangle$  для станів, що належать операторам  $c_s$ , тобто:

$$c_s^t c_s |\hat{n}\rangle = n_s |\hat{n}\rangle$$

Густина станів має вигляд

$$N_k^0(\epsilon) = \sum_{n_1 \dots n_M} |\langle \hat{n} | U | 0 \rangle|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_k \pm \Delta\epsilon_k \pm n \cdot \hbar\hat{\omega}). \quad (2.29)$$

Функція  $\delta$  в (2.29) містить інформацію про адиабатичний іонізаційний потенціал і розподіл коливальних піків, тоді як квадратний матричний елемент  $|\langle \hat{n} | U | 0 \rangle|^2$  – це добре відомий множник Франка-Кондона, який дає розподіл інтенсивності коливального спектра.

Слідуючи [147], можна розкласти матричний елемент  $\langle \hat{n} | U | 0 \rangle$  у вигляді

$$\langle \hat{n} | U | 0 \rangle = \sum_{m_1 \dots m_M} \langle \hat{n} | U | \hat{m} \rangle \langle \hat{m} | 0 \rangle, \quad (2.30)$$

де  $\langle \hat{m} | 0 \rangle$  – перекриття незміщене хвильових функцій різної частоти і  $\langle \hat{n} | U | \hat{m} \rangle$  інтеграл перекриття між зміщеними осциляторними хвильовими функціями тієї ж частоти, яка розраховується по:

$$\langle \hat{n} | U | \hat{m} \rangle = \prod_{l=1}^M e^{-(1/2)f_l^2} \left( \frac{m_l!}{n_l!} \right)^{1/2} (-f_l)^{n_l-m_l} L_{m_l}^{n_l-m_l}(f_l^2) \quad (2.31)$$

$$f_l = \hat{g}_l / \hbar\hat{\omega}_l$$

Тут  $L_m^k$  – добре відомий узагальнений поліном Лагерра.

Авжеж, якщо використовувати більш складні та реалістичні коливальні хвильові функції, весь розгляд природно стане більш складним і фактично потребує виключно чисельних розрахунків. Насправді ця

обставина може відігравати критичну роль особливо при розрахунках характеристик молекул у високо збуджених станах, або у специфічних класах задач, зокрема, напр., кооперативної електрон-гамма-коливально-ротаційно-ядерної спектроскопії.

Процедура розрахунку інтегралів  $\langle \hat{m} | 0 \rangle$  перекриття описується, наприклад, в [155,156].

Для того щоб виявити явно зв'язок між величинами  $f_l, \lambda_1^{sl}, \lambda_2^{sl}$  і геометричними зрушеннями і змінами частот, врахуємо, що [147]:

$$\hat{Q} = JQ + \hat{K}', \quad (2.32a)$$

де вектор Q позначає нормальні координати в основному стані еталонної молекули, а  $\hat{Q}$  – нормальні координати іона (в одноквазічастинковому наближенні).

Якщо L та  $\hat{L}$  – матриці перетворення від внутрішніх до нормальних координатах в початковому і кінцевому станах відповідно, R - зміна позиції рівноваги і  $\Gamma, \hat{\Gamma}$  – діагональні матриці частот  $\omega_s / \hbar, \hat{\omega}_s / \hbar$ , тоді

$$\begin{aligned} J &= \hat{\Gamma}^{1/2} \hat{L}^{-1} L \Gamma^{-1/2}, \\ \hat{K} &= \hat{\Gamma}^{1/2} \hat{L}^{-1} R. \end{aligned} \quad (2.32b)$$

Зв'язок між матрицями перетворення J і  $\lambda$  задається відомими співвідношеннями

$$\lambda_1^{sl} + \lambda_2^{sl} = J_{sl}, \quad (2.33a)$$

$$\lambda_1^{sl} - \lambda_2^{sl} = J_{ls}^{-1} \quad (2.33b)$$

і зрушення нормальних координат  $\hat{K}$  співвідноситься з  $f_l$  за допомогою

$$f_l = \mp 2^{-1/2} \hat{K}_l. \quad (2.34)$$

Істотне спрощення всього формалізму можливо в разі діагональності матриці  $\gamma_{ss}$ , сталих взаємодій.



### 2.3 Узагальнене наближення Седербаум-Домске у багаточастинковій задачі

Для подальшого розгляду далі слід зупинитися докладніше на наближенні Седербаума-Домске [147,148] до обчислення частот, геометричних зсувів та множника Франка-Кондона в рамках одночастинкової хартрі-фоковської теорії.

Конкретне визначення функції Гріна  $G_{kk'}(\epsilon)$

$$G_{kk'}(\epsilon) = -i\hbar^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\hbar^{-1}\epsilon t} \langle \Psi_0 | T \{ a_k(t) a_k^{\dagger}(0) \} | \Psi_0 \rangle, \quad (2.35)$$

де  $T$  – відомий часово-упорядкований оператор Віка, і далі густини  $N_k(\epsilon)$  потребує далі використання стандартних методів квантової теорії поля та використання фейнманівської діаграмної техніки.

Дійсно функція  $N_k(\epsilon)$  фактично виражається через уявну частину функції Гріна, а саме:

$$\begin{aligned} \pi N_k(\epsilon) &= a \operatorname{Im} G_{kk}(\epsilon - ai\eta), \\ a &= -\operatorname{sign} \epsilon_k, \end{aligned} \quad (2.35)$$

де  $\eta$  – позитивна нескінченно мала величина. У самому спрощеному наближенні невзаємодіючих частинок функція Гріна виражається як:

$$G_{kk}^0(\epsilon) = \delta_{kk} / (\epsilon - \epsilon_k - ai\eta). \quad (2.36)$$

В той же час в реалістичній теорії виникає задача прямого визначення функції Гріна з ефективним урахуванням взаємодії квазічастинок, для чого звичайно використовувати відоме квантове рівняння Дайсона; останнє має наступний відомий вигляд:

$$G_{kk'} = G_{kk'}^0 + \sum_{k''} G_{kk}^0 \Sigma_{kk''} G_{k''k'} \quad (2.37)$$

де  $\Sigma_{kk''}(\epsilon)$ - добре відомий масовий квазічастинковий масовий оператор

(власно-енергетична частина).

В традиційній теорії функцій Гріна далі для визначення  $\Sigma_{kk'}$  будується відповідна сукупність одноквазічастинкових фейманівських діаграм стандартного вигляду, відображених на рис.2.1 (див. напр., [66]).

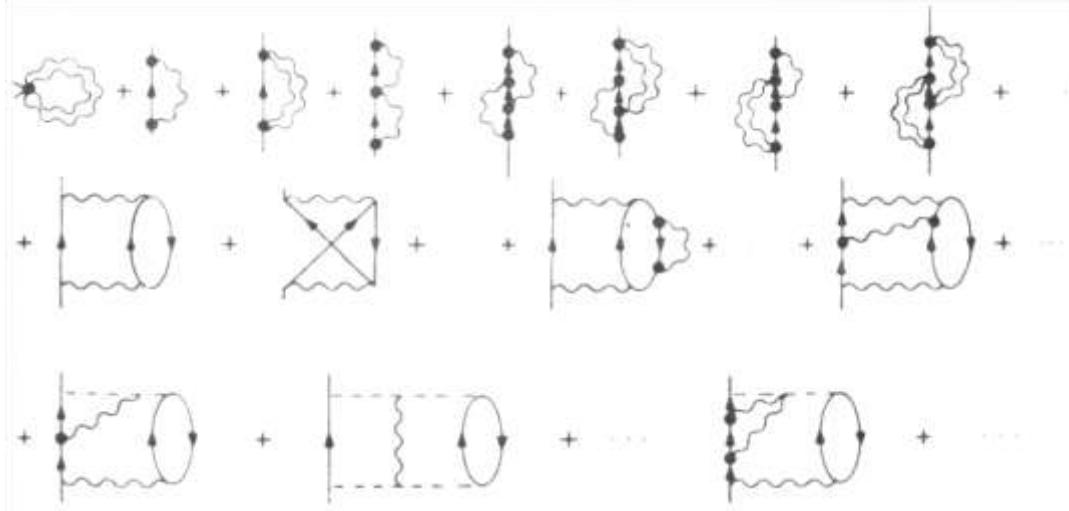


Рисунок 2.1 - Сукупність 1-QP фейманівських діаграм для  $\Sigma_{kk'}$

Відповідна функція Гріна далі записується у вигляді:

$$G_{kk'}^{OB}(t) = \pm \delta_{kk'} i \exp[-in^{-1}(\epsilon_k \mp \Delta\epsilon)t] \times \sum_n |\langle \hat{n}_k | U_k | 0 \rangle|^2 \exp(\pm in_k \cdot \hat{\omega}_k t). \quad (2.38)$$

Тоді рівняння типу Дайсона набуде вигляду:

$$G_{kk'}(\epsilon) = G_{kk'}^{OB}(\epsilon) + \sum_{kk''} G_{kk''}^{OB}(\epsilon) \Phi_{kk''} G_{k''k'}(\epsilon), \quad (2.39 \text{ а})$$

$$G_{kk'}(\epsilon) = G_{kk'}^{OB}(\epsilon) + \sum_{kk''} G_{kk''}^{OB}(\epsilon) \hat{\Phi}_{kk''} G_{k''k'}(\epsilon) \quad (2.39 \text{ б})$$

де  $\hat{\Phi}_{kk''} = \Phi_{kk''}$  визначається через відомі суми другого порядку квантово-механічної теорії збурень (див. напр., [66]):

$$\Phi_{kk'}(\epsilon) = \sum_{\substack{i,j \in F \\ l \notin F}} \sum_{n_i, n_j, n_l} \frac{(V_{klij} - V_{klji}) V_{k'lij} U_{n_i} U_{n_j} U_{n_l}}{\epsilon + E_l - E_i - E_j} + \sum_{\substack{i,j \in F \\ l \notin F}} \sum_{n_i, n_j, n_l} \frac{(V_{klij} - V_{klji}) V_{k'lij} U_{n_i} U_{n_j} U_{n_l}}{\epsilon + E_l - E_i - E_j} \quad (2.40)$$

$$U_{n,i} = \left| \langle \hat{n}_i | U_i | 0 \rangle \right|^2 \quad (2.41a)$$

$$E_i = \epsilon_i + \Delta \epsilon_i + \hbar \hat{n}_i \cdot \hat{\omega}_i \quad (2.41b)$$

Слід зазначити, що в нашій теорії у подальшому розрахунок досить складних сум в співвідношеннях типу (2.40) виконується з використанням досить потужного методу диференціальних рівнянь та відомої в теорії багатотонних резонансів техніки біспінорів (див. напр., [66]).

Слід зазначити, що прямий метод розрахунку  $N_k(\epsilon)$  як уявної частини відповідної функції Гріна (в повній аналогії з ключовим положенням відомого енергетичного підходу) неявно включає визначення вертикального потенціалу іонізації (V.I.P.) молекули і потім  $N_k(\epsilon)$ .

Нулі функцій

$$D_k(\epsilon) = \epsilon - [\epsilon^{op} + \Sigma(\epsilon)]_k, \quad (2.42)$$

де  $(\epsilon^{op} + \Sigma)_k$  означає  $k$ -е власне значення діагональної матриці 1QR енергій, доповнених власне-енергетичними поправками, визначають відповідний потенціал іонізації молекули із заданою геометрією.

Далі, очевидно:

$$(V.I.P.)_k = -(\epsilon_k + F_k) \quad (2.43a)$$

$$F_k = \Sigma_{kk}(- (V.I.P.)_k) \approx \frac{1}{1 - \partial \Sigma_{kk}(\epsilon_k) / \partial \epsilon} \Sigma_{kk}(\epsilon_k) \quad (2.43b)$$

Введена в вираженні (2.43b) величина  $F_k$  зазвичай називається спектроскопічним фактором  $F_{sp}$  і є ключовою величиною при аналізі електрон-атомних і електрон-молекулярних зіткнень процесів.

Важливо підкреслити, що визначення шуканої величини пов'язано з визначенням власне-енергетичної квазічастинок і її похідної по одночастинкової енергії. До речі, це пояснює, чому в сучасній літературі є майже одиничні роботи з визначення спектроскопічного фактору.

Нагадаємо, що саме ця обставина, а саме, відомі труднощі адекватного визначення власне-енергетичної функції, для чого потрібно підсумовування висновків діаграм, і їх подальше обчислення, зумовили

відсутність для багатьох молекулярних систем будь-якої більш-менш прийнятною інформації по спектроскопічним факторам.

Тим часом, традиційні методи опису перерізів електрон-атомних, та електрон-молекулярних зіткнень, характеристик фотоэффекту в атомах і молекулах, напр., в наближенні Хартрі-Фока дають результати, що відрізняються від експерименту не тільки кількісно, але і принципово якісно [156].

Для корекції цих результатів пропонується використовувати відоме наближення випадкових фаз виявляється прийнятним для атомів, проте в разі молекул цей підхід стикається з практично нездоланими обчислювальними труднощами [3,155,156,165,166].

Далі можна показати, що розкладання енергії молекулярного іона  $E_k^{N-1}$  щодо рівноважної геометрії еталонної молекули в статичній ряд за нормальними координатами цієї молекули [148]:

$$E_k^{N-1} = E_k^{N-1}(0) - \sum_{s=1}^M \left( \frac{\partial(\epsilon_k + F_k)}{\partial Q_s} \right)_0 Q_s - \frac{1}{2!} \sum_{s,s'=1}^M \left( \frac{\partial^2(\epsilon_k + F_k - E_0^N)}{\partial Q_s \partial Q_{s'}} \right)_0 Q_s Q_{s'}, \quad (2.44)$$

призводить, як правило, до системи лінійних рівнянь для невідомих зрушень нормальних координат  $\delta Q_s$ ,

$$-\left( \frac{\partial(\epsilon_k + F_k)}{\partial Q_s} \right)_0 = \sum_{s' \neq s} \left( \frac{\partial^2(\epsilon_k + F_k)}{\partial Q_s \partial Q_{s'}} \right)_0 \delta Q_{s'} + \left[ \left( \frac{\partial^2(\epsilon_k + F_k)}{\partial Q_s^2} \right)_0 - h\omega_s \right] \delta Q_s, \quad (2.45)$$

де  $s = 1 \dots M$ ,

$\omega_s$  – частоти еталонної молекули.

Тоді, нові константи взаємодії можуть бути представлені у вигляді:

$$g_l = \pm(1/\sqrt{2}) \left[ \partial(\epsilon_k + F_k) / \partial Q_l \right]_0 \quad (2.46)$$

$$\gamma_{lr} = \pm \left( \frac{1}{4} \right) \left[ \partial^2(\epsilon_k + F_k) / \partial Q_l \partial Q_r \right]_0. \quad (2.47)$$

Сталі взаємодії  $g_l$  та  $\gamma_{lr}$  зазвичай намагаються розрахувати за допомогою добре відомого методу діаграмного розкладання для власне-енергетичної функції, використовуючи гамільтоніан  $H_{EN}$  рівняння (2.6).

У другому порядку ТЗ типу Релея-Шредінгера відповідна поправка має відомий вигляд:

$$\sum_{kk}^{(2)}(\epsilon) = \sum_{\substack{i,j \\ s \notin F}} \frac{(V_{ksij} - V_{ksji})V_{ksij}}{\epsilon + \epsilon_s - \epsilon_i - \epsilon_j} + \sum_{\substack{i,j \\ s \notin F}} \frac{(V_{ksij} - V_{ksji})V_{ksij}}{\epsilon + \epsilon_s - \epsilon_i - \epsilon_j} \quad (2.48)$$

а константа взаємодії  $g_l$  може бути записана наступним чином:

$$g_l \approx \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\partial \epsilon_k}{\partial Q_l} \frac{1 + q_k (\partial / \partial \epsilon) \sum_{kk} [-(V.I.P.)_k]}{1 - (\partial / \partial \epsilon) \sum_{kk} [-(V.I.P.)_k]}, \quad (2.49)$$

де

$$q_k = \frac{\sum \frac{(V_{ksij} - V_{ksji})^2}{[-(V.I.P.)_k + \epsilon_s - \epsilon_i - \epsilon_j]^2} \left[ \frac{\partial \epsilon_s}{\partial Q_l} - \frac{\partial \epsilon_i}{\partial Q_l} - \frac{\partial \epsilon_j}{\partial Q_l} \right]}{\frac{\partial \epsilon_k}{\partial Q_l} \sum \frac{(V_{ksij} - V_{ksji})^2}{[-(V.I.P.)_k + \epsilon_s - \epsilon_i - \epsilon_j]^2}}. \quad (2.50)$$

Далі зручно виділити полюс відповідної функції Гріна:

$$\rho_k = \left\{ 1 - \frac{\partial}{\partial \epsilon} \sum_{kk} [-(V.I.P.)_k] \right\}^{-1}; \quad 1 \geq \rho_k \geq 0, \quad (2.51)$$

і тоді константи перевизначити як:

$$g_l \approx g_l^0 [\rho_k + q_k (\rho_k - 1)], \quad (2.52)$$

$$g_l^0 = \pm 2^{-1/2} \partial \epsilon_k / \partial Q_l. \quad (2.53)$$

Нижче ми вперше наведемо значення для  $p_k$ , відповідні V.I.P.: ряду двохатомних молекул, розраховані в наближенні QP-DFT:  $p_k \approx 0,8-0,95$ . Відмінність величини  $p_k$  від одиниці є найважливішим індикатором кількісної ролі ефектів багаточасткових кореляції. Зокрема, в разі  $g_l \approx g_l^0$  шукані ефекти малі.

Представлені вище результати можуть бути елегантно інтерпретовані в звичних в теорії молекул термінах ефектів молекулярної кореляції і реорганізації. Нагадаємо, що стандартне визначення для звичайного потенціалу іонізації І.П. зазвичай записується в добре відомому наступному вигляді [34]:

$$(I.P.)_k = -\epsilon_k - \sum_{j \neq i \in F} \frac{(V_{kikj} - V_{kijk})}{\epsilon_j - \epsilon_i} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \in F \\ j, l \notin F}} \frac{(V_{kijl} - V_{kilj})}{\epsilon_k + \epsilon_i - \epsilon_j - \epsilon_l} (1 - \delta_{ik}) - \\ - \frac{1}{2} \sum_{\substack{p, q \in F \\ j \notin F}} \frac{(V_{kj pq} - V_{kj qp})^2}{\epsilon_k + \epsilon_i - \epsilon_p - \epsilon_q} (1 - \delta_{kp})(1 - \delta_{kq}). \quad (2.54)$$

Перший поправочний член з'являється внаслідок ефектів реорганізації, а решта - кореляції.

Тоді константа взаємодії  $g_l$  може бути записана наступним чином як [147]

$$g_l \approx g_l^0 \left\{ 1 + \sum_{j \notin F} \frac{(V_{kkkj})^2}{(\epsilon_j - \epsilon_k)^2} - \frac{1}{2} \left[ \sum_{\substack{i \in F \\ j, l \notin F}} \frac{(V_{kijl} - V_{kilj})^2}{(\epsilon_k + \epsilon_i - \epsilon_j - \epsilon_l)^2} (1 - \delta_{ki}) + \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{\substack{p, q \in F \\ j \notin F}} \frac{(V_{kj pq} - V_{kj qp})^2}{(\epsilon_k + \epsilon_i - \epsilon_p - \epsilon_q)^2} (1 - \delta_{kq})(1 - \delta_{kp}) \right] \right\}. \quad (2.55)$$

Друга константа взаємодії записується у вигляді:

$$\gamma_{ll} = \gamma_{ll}^0 \left( \frac{g_l}{g_l^0} \right) + \frac{1}{4} \sqrt{2} g_l^0 \frac{\partial}{\partial Q_l} \left( \frac{g_l}{g_l^0} \right) \quad (2.56)$$

де  $\gamma_{ll}^0$  визначається аналогічно константі  $g_l^0$ .

З точністю до другого порядку ТВ (типу Релея-Шредінгера) енергія основного стану молекули подана в вигляді:

$$E_0^{(2)} = E_{HF} + \frac{1}{4} \sum_{i,j \in F, l \notin F} \frac{(V_{ijfl} - V_{ijlf})}{(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_f - \epsilon_l)} \quad (2.57)$$

Перенормування електронних і діркових ліній, тобто  $G^0 \rightarrow G$ , призводить до аналогічного виразу для кореляційної енергії, з урахуванням того, що матричний елемент  $V_{ijkl}$  замінюється матричним елементом  $V_{ijkl}$ , а  $\epsilon_i$  - величиною  $\bar{\epsilon}_i = \epsilon_i + F_i$ . Для молекули в основному стані тоді можна записати:

$$\hbar^2 \bar{\omega}_l^2 \approx \hbar^2 \omega_l^2(HF) + \sum_{\substack{i,j \in F \\ f,s \notin F}} \frac{(\bar{V}_{ijfs} - V_{ijfs})^2}{(\bar{\epsilon}_i + \bar{\epsilon}_j - \bar{\epsilon}_f - \bar{\epsilon}_s)^2} S_{ijfs} \hbar \omega_l, \quad (2.58)$$

$$S_{ijfs} = \frac{(g_l^i + g_l^j + g_l^f + g_l^s)^2}{\bar{\epsilon}_i + \bar{\epsilon}_j - \bar{\epsilon}_f - \bar{\epsilon}_s} + (\gamma_{ll}^i + \gamma_{ll}^j + \gamma_{ll}^f + \gamma_{ll}^s)$$

Перша частина величини  $S_{ijfs}$ , очевидно, завжди негативна. Величини  $\gamma_{ll}^u$  визначають зміни в частоті внаслідок процесу іонізації ( $u \in F$ ) визначають зміни в частоті внаслідок процесу іонізації ( $u \notin F$ ). Найбільші зміни в частоті мають місце очевидно в напрямку зменшення енергії і тільки в процесі іонізації ( $(u \in F), \gamma_{ll}^u < 0$ ).

Ця обставина пояснює добре відомий феномен, що значення частот, розрахованих у наближенні Хартрі-Фока, виявляються завжди більше за величиною, ніж відповідні точні молекулярні частоти.

Зрозуміло, обчислення сум у виразах (2.54) - (2.58) представляє досить громіздку і складну задачу, внаслідок чого для багатьох молекул досі відсутні надійні дані за ключовими молекулярними параметрами [131,132]. Слід зазначити, що в нашій теорії у подальшому розрахунок досить складних сум в співвідношеннях типу (2.40), (2.48)-(2.58) виконується з використанням досить потужного методу диференціальних рівнянь та відомої в теорії багатотонних резонансів техніки біспінорів (див. напр., [66]).

## 2.4 Квазічастинкова фермі-рідинна версія теорії функціонала густини

У цьому розділі ми коротко зупинимося на ключових положеннях квазічастинкової фермі-рідинної версії QP-DFT, перші елементи якої були представлені в роботах Глушкова [41,133-136], і далі імплементуємо цей підхід у формалізм функцій Гріна для молекулярних систем, отримавши в підсумку новий комбінований метод опису коливальної структури фотоелектронних спектрів молекул.

Слід зазначити, що мотивацією для розробки квазічастинкової версії QP-DFT, крім відомих недоліків (зрозуміло, при багатьох гідностях) стандартної DFT Kohn-Sham, послужила фундаментальна проблема опису кінцевих багатоелектронних систем, а саме, завдання пошуку оптимального одноелектронного уявлення (див., напр., [10,40,92,156]).

Два десятиліття тому Девідсон вказав на принципові недоліки традиційного уявлення, заснованого на підході самоузгодженого поля і запропонував оптимальне представлення «натуральних орбіталей». Проте, залишилися непереборні обчислювальні труднощі в реалізації програми Девідсона. Більш того, добре відомо, що метод Девідсона не може бути застосований у масових молекулярних обчисленнях.

Один з спрощених способів побудови одноквазічастинкового уявлення представляє саме теорія DFT Kohn-Sham [40]. В [133-136] була розроблена КЕД версія TQP-DFT, заснована на формально точної КЕД теорії збурень (ТЗ) і запропоновано новий підхід до побудови оптимізованого одно-квазічастинкового уявлення.

Фактично, цей підхід ґрунтується на енергетичному підході, який добре відомий в теорії радіаційного та нерадіаційного загасання квазістаціонарних станів для багатоелектронних систем. Енергетичний підхід використовує адіабатичну формулу Гелл-Мана і Лоу (див. Розділ 1) для зсуву енергії  $\delta E$  з матрицями електродинамічного розсіювання. У сучасній теорії молекул є ряд завдань, де дуже важливий максимально точний урахування таких складних багаточасткових ефектів обміну і кореляції, як тиск континууму, енергетична залежність масового оператора (див. Вирази (2.47, 2.49, 2.51)) і т.і.

Цей ряд включає і розрахунок коливальної структури фотоелектронних спектрів молекулярних систем і перетину зіткнень і теорію молекулярного Оже-та автоіонізаційного розпаду.



У квазічастинкової QP-DFT також для отримання мастерних рівнянь і побудови оптимального базису одночастинкових хвильових функцій  $\varphi_\lambda$  використовується метод функцій Гріна.

Слідуючи [133-136], визначимо одночастинковий гамільтоніан для функцій  $\varphi_\lambda$  таким чином, що полюсна частина функції Гріна в  $(\varphi_\lambda)$  поданні була діагональна по  $\lambda$ .

Вихідним є рівняння Дайсона для багатьох електронів (наприклад, атома або молекули):

$$(\varepsilon - p^2/2 + \sum Z_\alpha / r_\alpha) \cdot G(x, x', \varepsilon) - \int dx' \sum (x, x', \varepsilon) = \delta(x - x'), \quad (2.59)$$

де  $x = (r, s)$  – просторові і спінові змінні,  $\sum$  – масовий оператор (власне-енергетична частина),  $Z$  - як зазвичай заряд ядра (ядер) «». У поданні довільних функцій рівняння (2.59) має наступний вигляд:

$$(\varepsilon \cdot \delta_{\lambda\lambda_1} - [\frac{p^2}{2} - \sum \frac{Z_\alpha}{r_\alpha} + \sum (x, x', \varepsilon)]_{\lambda\lambda_1}) G_{\lambda\lambda'} = \delta_{\lambda\lambda'}, \quad (2.60)$$

де  $\lambda_1$  – індекс підсумовування. природно вибирати  $\varphi_\lambda$  такими, що такий вираз буде діагональним:

$$[p^2/2 - \sum_\alpha Z_\alpha / r_\alpha + \sum (x, x', \varepsilon)]_{\lambda\lambda_1} = E_\lambda(\varepsilon) \cdot \delta_{\lambda\lambda_1}. \quad (2.61)$$

Тоді функція Гріна діагональна по  $\lambda$ :

$$G_{\lambda\lambda'} = G_\lambda \cdot \delta_{\lambda\lambda'}, G_\lambda = 1/[\varepsilon - E_\lambda(\varepsilon)] \quad (2.62)$$

і функції  $\varphi'_\lambda$ , які діагоналізують  $G$ , задовольняють наступним рівнянням:

$$(p^2/2 - \sum_\alpha Z_\alpha / r_\alpha) \varphi'_\lambda(x, \varepsilon) + \int \sum (x, x', \varepsilon) \varphi'_\lambda(x_1, \varepsilon) dx_1 - E_\lambda(\varepsilon) \varphi'_\lambda(x, \varepsilon). \quad (2.63)$$

Далі вводиться змішане уявлення масового оператора:

$$\sum(x, p, \varepsilon) = \int \sum(x, x_1, \varepsilon) \exp[i(r - r_1)p] dr_1 \quad (2.64)$$

і рівняння (2.63) з урахуванням виразу (2.72) записується у вигляді:

$$[p^2/2 - \sum_{\alpha} Z_{\alpha}/r_{\alpha} + \sum(x, p, \varepsilon)]\varphi'_{\lambda}(x, \varepsilon) = E_{\lambda}(\varepsilon)\varphi'_{\lambda}(x, \varepsilon). \quad (2.65)$$

Можна показати, що оператор  $p$  в (59) діє на функції справа в  $\sum(x, p, \varepsilon)$ . Для знаходження одночастинкових енергій, які визначаються полюсною частиною функцій Гріна  $G$ , слід знати функції  $\varphi'_{\lambda}$  при  $\varepsilon = \varepsilon_{\lambda}$ .

Далі співвідношення для полюсної частини функції Гріна записується стандартно:

$$G_{\lambda\lambda'} = a^{\lambda}\delta_{\lambda\lambda'}/(\varepsilon - \varepsilon_{\lambda} + i\gamma_{\lambda}), \quad (2.66)$$

де

$$a^{\lambda} = 1/(1 - \partial E_{\lambda}/\partial\varepsilon)|_{\varepsilon=\varepsilon_{\lambda}}, (\partial E/\partial\varepsilon)|_{\varepsilon=\varepsilon_{\lambda}} = (\partial E/\partial\varepsilon)|_{\lambda\lambda'}, \quad (2.67)$$

$$\varepsilon_{\lambda} = E_{\lambda}(\varepsilon) = \{p^2/2 - \sum_{\alpha} Z_{\alpha}/r_{\alpha} + \sum(x, p, \varepsilon)\}|_{\lambda\lambda}.$$

Функції  $\varphi'_{\lambda}(x) = \varphi'_{\lambda}(x, \varepsilon_{\lambda})$  задовольняють наступним рівнянням:

$$[p^2/2 - \sum_{\alpha} Z_{\alpha}/r_{\alpha} + \sum(x, p, \varepsilon_{\lambda})]\varphi_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda}\varphi_{\lambda}(x). \quad (2.68)$$

Вводячи розкладання для власне-енергетичної частини в ряд за ступенем  $x, \varepsilon - \varepsilon_F, p^2 - p_F^2$  (тут  $\varepsilon_F$  та  $p_F$  – енергія і імпульс Фермі відповідно):

$$\sum(x, p, \varepsilon) = \sum_0(x) + (\partial\sum/\partial p^2)(p^2 - p_F^2) + (\partial\sum/\partial\varepsilon)(\varepsilon - \varepsilon_F) + \dots,$$

рівняння (2.68) перетвориться до наступного виду:

$$[p^2/2 - \sum_{\alpha} Z_{\alpha}/r_{\alpha} + \sum_0(x) + p(\partial \sum / \partial p^2)p] \Phi_{\lambda}(x) = (1 - \partial \sum / \partial \epsilon) \epsilon_{\lambda} \Phi_{\lambda}(x). \quad (2.69)$$

Функції  $\Phi_{\lambda}$  в (2.69) ортогональні з вагою:

$$\rho_k^{-1} = a^{-1} = [1 - \partial \sum / \partial \epsilon]. \quad (2.70)$$

Далі можна ввести хвильові функції квазічастинок  $\varphi_{\lambda} = a^{-1/2} \Phi_{\lambda}$ , які, як правило, ортогональні з вагою 1.

Для повного визначення  $\{\varphi_{\lambda}\}$  потрібно визначити величини  $\sum_0, \partial \sum / \partial p^2, \partial \sum / \partial \epsilon$ .

Природно, рівняння (2.70) можна отримати на основі варіаційного принципу, якщо стартувати з лагранжіана системи (QP-DFT). Він може бути визначений як функціонал наступних густини квазічастинки [5]:

$$\begin{aligned} v_0(r) &= \sum_{\lambda} n_{\lambda} |\Phi_{\lambda}(r)|^2, \\ v_1(r) &= \sum_{\lambda} n_{\lambda} |\nabla \Phi_{\lambda}(r)|^2, \\ v_2(r) &= \sum_{\lambda} n_{\lambda} [\Phi_{\lambda}^* \Phi_{\lambda} - \Phi_{\lambda} \Phi_{\lambda}^*]. \end{aligned} \quad (2.71)$$

Густини  $v_0$  та  $v_1$  подібні електронної густини ХФ  $\rho$  ( $\rho = v \cdot a$ ) і густини кінетичної енергії відповідно; Густина не має аналога в теорії ХФ або стандартної теорії DFT Kohn-Sham і з'являється внаслідок врахування енергетичної залежності масового оператора  $\sum$ .

Лагранжіан  $L_q$  можна записати як суму вільного лагранжіана і лагранжіана взаємодії:

$$L_q = L_q^0 + L_q^{\text{int}},$$

де вільний лагранжіан  $L_q^0$  має стандартний вид:

$$L_q^0 = \int dr \sum_{\lambda} n_{\lambda} \Phi_{\lambda}^* (i\partial / \partial t - \epsilon_p) \Phi_{\lambda}, \quad (2.72)$$

а лагранжیان взаємодії визначається в формі, характерній для стандартної DFT Kohn-Sham (як сума кулонівського члена та члена, що враховує обмінно-кореляційну взаємодію), однак з урахуванням енергетичної залежності масового оператора:

$$L_q^{\text{int}} = L_K - \frac{1}{2} \sum_{i,k=0}^2 \int \beta_{ik} F(r_1, r_2) v_i(r_1) v_k(r_2) dr_1 dr_2, \quad (2.73)$$

де  $\beta_{ik}$  – деякі константи (див. нижче),  $F$  - ефективний потенціал обмінно-кореляційного взаємодії. Частина кулонівської взаємодії  $L_K$  виглядає як

$$L_K = -\frac{1}{2} \int [1 - \sum_2(r_1)] v_0(r_1) [1 - \sum_2(r_2)] v_0(r_2) / |r_1 - r_2| dr_1 dr_2, \quad (2.74)$$

де

$$\sum_2 = \partial \sum / \partial \varepsilon.$$

Стосовно обмінно-кореляційного потенціалу слід зауважити, що в сучасній DFT існує безліч можливих апроксимацій цього потенціалу, проте в більшості випадків мова йде про одночастинкові апроксимації [3,155,156,165,166].

У ряді робіт (див., напр., [12,80,157]) на прикладі визначення цілого ряду атомно-молекулярних енергетичних та спектроскопічних характеристик було показано ефективність двочасткового прямого поляризаційного функціоналу густини форми Ivanov-Ivanova-Kramida-Glushkov [12]:

$$F(r_1, r_2) = X \left( \int dr \rho_c^{(0)1/3}(r) / |r - r_1| |r - r_2| - \left( \int dr' \rho_c^{(0)1/3}(r') / |r_1 - r'| \cdot \int dr'' \rho_c^{(0)1/3}(r'') / |r'' - r_2| \right) / \langle \rho_c^{(0)1/3} \rangle \right) \cdot \langle \rho_c^{(0)1/3} \rangle = \int dr \rho_c^{(0)1/3}(r) \quad (2.75)$$

де  $X$  – числовий коефіцієнт, а також аналогічного відповідно обмінного поляризаційного функціоналу густини.

Шукані функціонали густини отримані в [12] на основі прямого обчислення фейнманівських діаграм другого і більш високого порядку (так

званих поляризаційних діаграм) ТВ Релея-Шредінгера в наближенні Томаса-Фермі.

Відповідне релятивістське узагальнення потенціалу (2.75) виглядає наступним чином [12]:

$$F_{poi}^d(r_1 r_2) = X \left( \int dr' \rho_c^{(0)1/3}(r') \theta(r') / |r_1 - r'| |r' - r_2| - \right. \\ \left. - \left( \int dr' \rho_c^{(0)1/3}(r') \theta(r') / |r_1 - r'| \int dr'' \rho_c^{(0)1/3}(r'') \theta(r'') / |r'' - r_2| \right) / \langle \rho_c^{(0)1/3} \rangle, \right. \\ \left. \langle \rho_c^{(0)1/3} \rangle = \int dr \rho_c^{(0)1/3}(r) \theta(r), \right. \quad (2.76)$$

$$\theta(r) = \{1 + [3\pi^2 \rho_c^{(0)}(r)]^{2/3} / c^2\}^{1/2},$$

де  $c$  – швидкість світла, і звичайно називається релятивістським дво-частинковим подяризаційним функціоналом Glushkov.

Інший альтернативний вираз був введений Viktor-Laughlin-Taylor [152]:

$$F(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{r_{12}} - \frac{\alpha_d}{r_1^2 r_2^2} p_1(\cos\theta_{12}) w_3(r_2/r_0) w_3(r_2/r_0) - \\ - \frac{\alpha_d}{r_1^3 r_2^3} p_2(\cos\theta_{12}) w_4(r_1/r_0) w_4(r_2/r_0), \quad (2.77) \\ \cos\theta_{12} = \vec{r}_1 \vec{r}_2 / (r_1 r_2).$$

де  $p_1$  – поліноми Лежандра,

У наближенні локальної густини в функціоналі густини функціонал  $F$  можна виразити через обмінно-кореляційний псевдопотенціал  $V_{XC}$  наступним чином [3]:

$$F(r_1, r_2) = \delta V_{XC} / \delta v_0 \cdot \delta(r_1 - r_2). \quad (2.78)$$

Далі можна отримати наступні [133] вирази для

$$\sum_i = -\delta L_q^{\text{int}} / \delta v_1,$$

зокрема,

$$\begin{aligned}
\sum_0 &= (1 - \sum_e) V_K + \sum_0^{ex} + \frac{1}{2} \beta_{00} \delta^2 V_{XC} / \delta v^2 \cdot v_0^2 + \beta_{00} \delta V_{XC} / \delta v_0 \cdot v_0 + \\
&+ \beta_{01} \delta V_{XC} / \delta v_0 \cdot v_1 + \beta_{01} \delta^2 V_{XC} / \delta v_0^2 \cdot v_0 v_1 + \beta_{02} \delta^2 V_{XC} / \delta v_0^2 \cdot v_0 v_2 + \\
&+ \beta_{02} \delta V_{XC} / \delta v_0 \cdot v_2; \\
\sum_1 &= \beta_{01} \delta V_{XC} / \delta v_0 \cdot v_0 + \beta_{12} \delta V_{XC} / \delta v_0 \cdot v_2 + \beta_{11} \delta V_{XC} / \delta v_0 \cdot v_1; \\
\sum_2 &= \beta_{02} \delta V_{XC} / \delta v_0 \cdot v_0 + \beta_{12} \delta V_{XC} / \delta v_0 \cdot v_1 + \beta_{22} \delta V_{XC} / \delta v_0 \cdot v_2.
\end{aligned} \tag{2.79}$$

Тут  $V_K$  – кулонівський член (див. вище),  $\sum_0^{ex}$  – обмінний член. Використовуючи відоме канонічне співвідношення:

$$H_q = \Phi_\lambda^* \delta L_q / \delta \Phi_\lambda^* + \Phi_\lambda \delta L_q / \delta \Phi_\lambda - L_q,$$

після деяких перетворень можна отримати вираз для квазічастинкового гамільтоніана, який відповідає лагранжіаном  $L_q$ :

$$\begin{aligned}
H_q &= H_q^0 + H_q^{int} = H_q^0 - L_K + \frac{1}{2} \beta_{00} \delta V_{XC} / \delta v_0 \cdot v_0^2 + \\
&+ \beta_{01} \delta V_{XC} / \delta v_0 \cdot v_0 \cdot v_1 + \frac{1}{2} \beta_{11} \delta V_{XC} / \delta v_0 \cdot v_1^2 - \frac{1}{2} \beta_{22} \delta V_{XC} / \delta v_0 \cdot v_2^2
\end{aligned} \tag{2.80}$$

Далі дамо відповідні пояснення щодо констант  $\beta_{ik}$ . Слід зазначити (див. детальніше [133-136]), що в смисловому аспекті введені константи виявляються до певної міри аналогічні константи добре відомої теорії кінцевих фермі-систем Мігдала (фермі-рідинної теорії Ландау). В [133-136] постулюється універсальність констант  $\beta_{ik}$  з точки зору аналогічної універсальності констант в теорії кінцевих фермі-систем Мігдала.

При цьому, однак, зазначається, що повна універсальність констант в останніх теоріях відсутня, хоча діапазон змін констант невеликий (див. Деталі у зазначених роботах).

Далі відзначимо, що члени з константами  $\beta_{01}, \beta_{11}, \beta_{12}, \beta_{22}$  дають нехтує малий (в нашому випадку) внесок в енергетичний QP-DFT (принаймі, в нульовому наближенні в порівнянні з іншими), тому вони можуть бути прирівняні 0.

Значення константи  $\beta_{00}$  в певному сенсі залежить від визначення потенціалу  $V_{XC}$ . Якщо в якості  $V_{XC}$  використовувати один з відповідних потенціалів обміну-кореляції зі стандартної теорії функціонала густини, то без втрати загального формулювання константу  $\beta_{00}$  можна прирівняти 1. У разі неврахування енергетичної залежності масового оператора ( $\beta_{02} = 0$ ) викладена теорія перейде в стандартну -DFT Kohn-Sham, таким чином, по суті, квазічастинковий підхід до визначення базису функцій  $\{\Phi_\lambda\}$  гамільтоніана  $H_q$  може трактуватися як істотно поліпшений в порівнянні з іншими одночастинковими уявленнями типу ХФ, ХФ-Слейтера, Kohn-Sham і т.і.

Природно, це поліпшення може проявлятися при вивченні тих властивостей багатоелектронної системи, коли дуже важливий максимально точний урахування багаточасткових обмінно-кореляційних ефектів, тиску континууму, енергетичної залежності  $\Sigma$  та ін.

Константа  $\beta_{02}$  може бути розрахована аналітично ( $\beta_{02} = 0.53$ ; див. докладніше деталі в роботах [133,135,136]).

Корисним є співвідношення, що зв'язує константа  $\beta_{02}$  із спектроскопічним фактором (2.43)  $F_{sp}$  атомної або молекулярної системи (експериментально зазвичай визначаються з перетинів фотоіонізації, електрон-молекулярного зіткнення тощо) [167]:

$$F_{sp} = \left\{ 1 - \frac{\partial}{\partial \epsilon} \sum_{kk} [-(V.I.P.)_k] \right\}. \quad (2.81)$$

де на відміну від (2.43) відповідний член  $\partial \sum / \partial \epsilon$  визначений вище. Неважко побачити зрозуміти, що це визначення фактично відповідає визначенню полюса функції Гріна (2.51), а також до речі пов'язує між собою величини полюса та потенціалу іонізації.

Далі в конкретних обчисленнях як потенціалу  $V_{XC}$  ми використовуємо відомий обмінно-кореляційний псевдопотенціал, що включає кореляційний потенціал Gunnarsson-Lundqvisti відомий обмінний потенціал Kohn-Sham [40,41]:

$$V_{XC}(r) = f(\theta)V_X(r) - 0,0333 \cdot \ln[1 + 18,376 \cdot \rho^{1/3}(r)], \quad (2.82)$$

де

$$\theta = [3\pi^2 \rho]^{1/3} / c$$

$$V_x = -(1/\pi)[3\pi^2 \cdot \rho(r)]^{1/3}$$

$i$  є потенціалом обміну Kohn-Sham, і  $f(\theta)$  функція записується як:

$$f(\theta) = 3 \ln[\theta + (\theta^2 + 1)^{1/2}] / [2\theta(\theta^2 + 1)^{1/2}] - 1/2. \quad (2.83)$$

Використовуючи наведені вирази, далі можна легко визначити величини (2.51), (2.83). Для двохатомних молекул для отримання швидких приблизних оцінок можна використовувати спрощений анзац для молекулярної густини:

$$\rho = \rho_a + \rho_b \quad (2.84)$$

і докладні хартрі-фок-рутаанівські дані, напр., з таблиць [153,154] для хвильових функцій двохатомних молекул (див. також [3,105,136,147]). Більш коректна процедура включає числові оцінки густини та пряме обчислення відповідних сум.

Слід зауважити, що обчислення сум виду (див. вирази (2.37) - (2.58)) традиційно відноситься до класу вкрай складних завдань квантової хімії молекулярної оптики та спектроскопії, оскільки формально підсумовування включає себе і високо розташовані стани, а також формально весь спектр станів континууму. Найбільш ефективний підхід до обчислення шуканих сум полягає у використанні, напр., методу диференціальних рівнянь (див. також [3,105,136,147]).

Далі зазначимо, що якщо є відомою константа  $\gamma$ , то тоді можна визначити й відповідну іонну частоту:

$$\hat{\omega}^2 = \omega^2 + 4\omega\hbar^{-1}\gamma \quad (2.85)$$

Вище ми приводили схему обчислення шуканої константи і при цьому підкреслювалося, наскільки складною і трудомісткою є процедура обчислення спектроскопічних сталих другого порядку, оскільки вона



безпосередньо пов'язана із надзвичайно складним розрахунком величин типу сум другого порядку теорії збурень.

Якщо прийняти вірним наближення малості зміни частоти у процесі іонізації, то тоді відповідна густина станів може бути апроксимована дуже зручним і спрощеним одно-параметричним співвідношенням, вперше запропонованим Седербаум-Домскі [166]:

$$N_k(\epsilon) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-S} \frac{S^n}{n!} \delta(\epsilon - \epsilon_k + \Delta \epsilon_k + n \cdot \hbar \hat{\omega}), \quad (2.86)$$

$$S = g^2 (\hbar \omega)^{-2} \quad (2.86a)$$

$$S^0 = (g^0)^2 (\hbar \omega)^{-2} \quad (2.86b)$$

тут  $g^0$  – значення константи  $g$  у чисто ХФ наближенні без урахування поправок на кореляцію і реорганізацію;

$g$  - значення константи  $g$  з урахуванням поправок на кореляцію і реорганізацію, які можуть біти оцінені на основі комбінованого підходу QP-DFT.

У подальшому, зокрема, в розділі 4, ми представимо деякі ілюстрації розрахунку енергетичних та спектроскопічних властивостей (потенціалів іонізації, енергій збудження, спектроскопічних факторів тощо) різних атомних та молекулярних систем, які продемонструють переваги нового комбінованого підходу QP-DFT.

## 2.5 Висновки до розділу 2

Основні результати і висновки даного розділу зводяться до наступного:

1). Вперше в спектроскопії двоатомних (багатоатомних) молекул у вільному стані розвинений новий кооперативний теоретичний підхід до розрахунку електронної структури, енергетичних та спектральних параметрів, коливальної структури в фотоелектронних спектрах молекул, який базується на стандартному формалізмі методу функцій Гріна і квазічастинкової Фермі-рідинній теорії функціонала густини із

забезпеченням кількісно послідовного та кількісно прецизійного урахування складних обмінно-кореляційних ефектів, у тому числі, ефектів поляризаційної взаємодії, екранування валентних квазічастинок, енергетичної залежності масового оператора квазічастинок тощо:

2. В рамках нового комбінованого підходу функцій Гріну та квазічастинкової версії ФГ розвинута нова ефективна процедура опису функції густини станів, яка описує коливальну структуру в молекулярних фотоелектронних спектрах, яка з прийнятною точністю апроксимується з використанням декількох констант зв'язку вже в одноквазічастинковому наближенні, проте на відміну від стандартного версії типу Седербаум-Домске обчислювальна процедура істотно спрощена за рахунок використання квазічастинкового формалізму теорії ФГ.

3. В рамках нового комбінованого підходу функцій Гріну та квазічастинкової версії ФГ розроблені нові ефективні процедури обчислення вертикальних потенціалів іонізації, спектроскопічних факторів, сталих зв'язку та коливальної структури фотоелектронних спектрів для двоатомних молекул причому, як показують подальші тестові обчислення для ряду молекулярних систем, зокрема, двоатомних молекул  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CH$ ,  $HF$ , на відміну від стандартних версій типу Хартрі-Фока-Рутаана, функцій Гріна тощо послідовне та ефективно урахування ефектів кореляції і реорганізації в рамках комбінованої теорії призводить до досить істотного поліпшення згоди теоретичних та і експериментальних даних для потенціалів іонізації, фотоелектронних спектрів тощо.

Основні наукові результати, викладені в даному розділі, опубліковано в роботах: [261-263, 270, 271-274, 275, 278-280].

## РОЗДІЛ III

# НОВИЙ ФОРМАЛІЗМ КВАЗІЧАСТИНКОВОЇ ТЕОРІЇ ЗБУРЕНЬ В ОПТИМІЗОВАНИМ НУЛЬОВИМ КВАЗІЧАСТИНКОВИМ НАБЛИЖЕННЯМ ФУНКЦІОНАЛУ ГУСТИНИ В РОЗРАХУНКАХ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ТА СПЕКТРАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ, СТАЛИХ МОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ

### 3.1 Вступні зауваження. Проблема оптимізації базисів і принцип калібрувальної інваріантності

В цьому розділі формулюється новий регулярний метод розрахунку спектроскопічних характеристик двохатомних, квазімолекулярних систем, заснований на методі квазічастинкової теорії функціоналу густини (як у нерелятивістській та й релятивістській версіях), а також представлені елементи формалізму формально точної теорії збурень (ТЗ) із затравочним нульовим квазічастинковим наближенням функціоналу густини та з урахуванням складних багатоелектронних поправок як поправок вищих порядків ТЗ.

Розглянута нова в молекулярних розрахунках форма потенціалу поляризаційної взаємодії валентних електронів (квазічастинок) через молекулярний остов. Запропоновано також нову методику між квазічастинкових екраніровочних ефектів. Відзначимо, що саме урахування цих основних груп кореляційних ефектів в молекулярних розрахунках принципово важливий для отримання високої точності розрахунку.

Слід нагадати, що ключовою проблемою квантової механіки двохатомних молекул традиційно завжди відсутність теорії одноквазічастинкового уявлення, що генерує оптимальні базиси хвильових функцій, і в рамках якого коректно виконується принцип калібрувальної інваріантності при розрахунках будь-яких енергетичних, радіаційних і спектроскопічних характеристик двохатомних молекул.

Створюваний нами формалізм метод QP-DFT і відповідно більш загальний формалізм теорії збурень з оптимізованим нульовим наближенням позбавлений зазначених недоліків.

Принципово важливим є при цьому питання оптимізації. Так використання «усічених» валентних базисів часто призводить к

незадовільним результатами. Прийнято вважати, що найкращий спосіб визначення валентних функцій - оптимізація прямо з відповідних атомних розрахунків. Також слід зазначити широке коло робіт, присвячених побудові коректних *ab initio* DFT в рамках квазівиродженої ТЗ і ін. варіантів ТЗ найбільш популярна зараз ТЗ Меллера-Плесента) (див. [181,198]).

Послідовний урахування поправок другого і вище порядків ТЗ дозволяє отримати енергії станів в двохатомних гідридах та інших простих молекулах з точністю, достатньою для експериментального вивчення тонких ефектів зв'язку; проте значні обчислювальні проблеми, які тут як і раніше мають місце, незважаючи на прогрес обчислювальної техніки, не дозволяють відносно просто розраховувати більш складні молекули. Крім того, в разі релятивістського узагальнення теорії і рішення задач про взаємодію двохатомних молекул із зовнішнім електромагнітним полем мають місце ті ж принципові проблеми, що і в теорії атома ([181]).

У розрахунках на основі методу QP-DFT в наближенні локальної густини (ЛЩ) поширення набули інваріанти: дискретно-варіаційний  $X_\alpha$  (ДВ- $X_\alpha$ ), метод muffin-tin орбіталей (МТО) в варіанті лінійного методу МТО і локалізованих орбіталей, модифікований метод ДВ- $X_\alpha$  з використанням схеми перехідного стану (ПС) (див. [214]).

Хоча в обчислювальному плані ці методи мають високу економію похибка розрахунку складних молекул на їх основі може досягати декількох eV. Фактично в рамках запропонованого нами концептуального підходу на основі квазічастинкового наближення QP-DFT (розділ 2) пропонується процедура підвищення точності розрахунку молекулярних постійних в наближенні QP-DFT за рахунок більш ретельного урахування багаточасткових кореляційних ефектів, включаючи енергетичну залежність потенціалу ССП.

### **3.2 Квазічастинкова теорія функціонала густини і урахування обмінно-кореляційних ефектів в розрахунках молекулярних постійних двохатомних молекул**

В цьому підрозділі ми викладемо квазічастинкову фермі-рідинну версію теорії функціонала густини, для розрахунку енергій зв'язку і

рівноважних відстаней, а також енергетичних та спектральних параметрів і спектроскопічних факторів ряду молекул.

Тим самим буде продемонстрована ефективність використання розвиненого нами наближення QP-DFT для урахування обмінно-кореляційних ефектів в розрахунках різноманітних енергетичних та спектральних параметрів молекул.

Зрозуміло, виконаний розрахунок і порівняння його результатів з результатами розрахунків в рамках інших наближень DFT, а також наявними експериментальними даними показує чутливість значень молекулярних сталих до розрахункової схеми. До речі, ця важлива обставина пояснює широке коло досліджень в теорії функціоналу густини з пошуку оптимальних форм функціоналів.

Вихідним, як і в стандартному методі ДВ- $X_\alpha$ , є одночастинкові рівняння типу Kohn-Sham, має відмінну рису (див. 1.6):

$$[-1/2 \cdot \Delta_i + V_1(r) + \int \rho(r') / |r - r'| dr' + V_{xc}(r)] \Phi_i(r) = [1 - \sum_2] \varepsilon_i \Phi_i(r), \quad (3.1)$$

де  $V_1$  - потенціал тяжіння електронів до ядра,  $V_{xc}$  - обмінно-кореляційний ПП,  $\sum_2 = -0,254(\delta V_{xc} / \delta \rho) \rho$  (див. розділ 2).

Квазічастинкова хвильова функція є ортонормованою з вагою, що задовольняє співвідношенню:

$$\int \Phi_i(r) a^{-1}(r) \Phi_j(r) dr = \delta_{ij}, \quad a = (1 - \sum_2)^{-1} \quad (3.2a)$$

Квазічастинкові хвильові функції  $\varphi_i$ , ортонормовані на I, пов'язані з функцією  $\Phi_i$  як

$$\varphi_i = a^{1/2} \Phi_i. \quad (3.2б)$$

В обчислювальних аспектах схема методу аналогічна обчислювальній схемою ДВ- $X_\alpha$  ПС (см. [181]).

Завдання в цілому зводиться до звичайної процедури вирішення вікових рівнянь:

$$\sum_v C_v (H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}) = 0 \quad (3.3)$$

і обчисленню входять в рівняння матричних елементів ефективного гамільтоніану які входять до рівняння.

Основна особливість використання квазічастинкового наближення QP-DFT пов'язана з появою в шуканих матричних елементах гамільтоніана вагових множників  $a$ . Їх поява є наслідком урахування багаточасткових кореляційних ефектів, зокрема, енергетичної залежності потенціалу ССП, та деяких інших кореляційних поправок.

Спрощення розрахункової процедури досягається, якщо в матричних елементах ваговий множник  $[1 - \sum_2(r)]$  замінити величиною  $[1 - \sum_2(0)]$ , визначає спектроскопічний фактор (див. розділ 2). Така процедура добре обґрунтована, напр., в теорії атомного фотоефекту (див. [67]).

Надалі така ж процедура може бути використана для поліпшення точності розрахунку молекулярних сталих й в рамках інших теоретичних багаточастинкових підходів.

Множник  $[1 - \sum_2]$  легко розраховується, якщо в якості використовувати ПП Gunnarsson-Lundqvist(див. 1.6); для  $\sum_2$  можна отримати :

$$\sum(r) = 0,254\rho(r)[0,328\rho^{-2/3}(r) + 0,204\rho^{-2/3}(r)/\{1 + 18,376\rho^{1/3}(r)\}] \quad (3.4)$$

### **3.3 Теорія збурень багатоатомних молекул двохатомних молекул: Поправки першого, другого та вищих порядків**

Формально в рамках теорії збурень типу Релея-Шредінгера з нульовим QP-DFT наближенням усі стани системи з двома (або більше) квазічастинками над ядром можна розглядати як групу майже вироджених станів.

Тоді відповідна версія ТЗ включає обчислення стандартної секулярної матриці  $M$  між усіма розглянутими станами.

У роботах [261-264] побудований ряд теорії багатьох тіл для матриці секулярного оператора і представлені методи підсумовування відповідних діаграм Фейнмана для матриці секулярного оператора (див. також розділ 2, де докладно розглядалися питання діаграматизації).

Як завжди, члени цього ряду представлені у вигляді Внесоків діаграм Фейнмана, які класифікуються за кількістю кінцевих ліній. Відповідно до цієї класифікації матричний елемент  $M$  секулярного оператора можна представити у вигляді [3]:

$$M_{\xi\mu} = M_{\xi\eta}^{(0)} + M_{\xi\eta}^{(1)} + \dots + M_{\xi\eta}^{(i)}, \quad (3.5)$$

де  $i$  - повний номер квазічастинки,  $M^{(0)}$  - внесок вакуумних діаграм (див. рис. 1, а без кінцевих ліній);  $M^{(1)}$  - внесок одночастинкових діаграм (одна пара кінцевих ліній);  $M^{(2)}$  - внесок двухквазічастинкових діаграм (дві пари кінцевих ліній) і т.і.

Внесок  $M^{(0)}$  визначає енергію ядра молекули. Внесок  $M^{(1)}$  дорівнює сумі одноквазічастинкових станів  $\epsilon_i$ .

У QR-DFT ТЗ першого порядку слід розраховувати тільки внесок двухквазічастинкових діаграм першого порядку з урахуванням прямого кулонівського взаємодії квазічастинок.

Поправка першого порядку TQP-DFT дорівнює енергії взаємодії квазічастинок  $\Delta E^{(1)}$  виражається через стандартні матричні елементи на хвильових функціях нульового наближення ТЗ. Має сенс звернути увагу, що в першому порядку ТЗ з QR-DFT нульовим наближенням немає двочасткові діаграм з компенсуючим елементом в  $H_{PT}$ :  $-V_M$ .

Однак такі діаграми з'являються в другому порядку QR-DFT, але їх внесок істотно компенсується внеском діаграм зі вставками власної енергії (див., наприклад, [3]).

Слід зауважити, що практична будь-яка версія формалізму теорії збурень, як розроблялась для обчислення енергетичних та спектральних властивостей молекулярних систем включає як обов'язковий елемент докладну діаграматизацію відповідних рядів ТЗ.

У вступній частині вказувалося про основні недоліки багаточисленних версій ТЗ, напр., з хартрі-фоковським нульовим наближенням, а саме:

1. невиконання принципу калібрувальної інваріантності (при обчисленні характеристик молекул, які залежать від електронної густини);
2. недостатня якість базисів нерелятивістських (релятивістських) електронних орбіталей;
3. недостатньо висока точність обчислення матричних операторів, які відповідають за ключові фундаментальні властивості молекул (у

конкретних схемах молекулярних розрахунків);

4. недостатня якість нульового наближення ТЗ в версіях типу Релея-Шредінгера (Меллера-Плессета) й відповідно недостатньо висока збіжність відповідних рядів теорії збурень для енергетичних характеристик;

5. недостатньо висока точність обчислення поправок другого і вище порядків ТЗ, які відповідають складним обмінно-кореляційним (поляризаційним) ефектам.

У розробленій нами в даній роботі версії ТЗ з оптимізованим QR-DFT нульовим наближенням, перелічені недоліки практично відсутні, або присутні у мінімальній кількості.

На рисунку 3.1 представлені головні багатотільні ТЗ -діаграми (зазначимо, що внесок за рахунок так званої діаграми  $\sim VM$  з вершиною (вершина-Х), майже повністю скомпенсований діаграмами зі вставками Хартрі-Фока (ХФ) у всіх порядках ТЗ), зокрема, діаграми А і В - пряма і обмінна поляризаційні діаграми, С - сходова діаграма.

Feynman Diagrams	The PT first order	The PT second order
Vacuum		
One-quasiparticle		
Two-quasiparticle		<p>↑- diagrams with Hartree-Fock insets  ↓- polarization &amp; ladder-type diagrams</p> <p><b>A</b>                      <b>B</b>                      <b>C</b></p>

Рисунок 3.1 - Багатотільні ТЗ -діаграми: діаграма  $\sim VM$  (вершина-Х), майже повністю скомпенсована діаграмами зі вставками Хартрі-Фока (ХФ) у всіх QR-DFT-порядках; А і В - пряма і обмінна поляризаційні діаграми, С - сходова діаграма



При обчисленні поправки першого порядку QP-DFT (матричний елемент оператора міжчастинкової кулоновської взаємодії  $r_{12}^{-1}$ ) як зазвичай, слід використовувати розкладання Неймана на зв'язкових многочленах Лежандра першого і другого роду і сферичних гармоніках (див., наприклад, [3]), а саме:

$$r_{12}^{-1} = \frac{8\pi}{R} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{m=-1}^i P_l^m(\lambda_1) Q_l^m(\lambda_2) \cdot Y_l^m(\mu_1, \varphi_1) Y_l^m(\mu_2, \varphi_2). \quad (3.6)$$

Детальний розгляд процедури обчислення нормуючих інтегралів, матричних елементів міжелектронної взаємодії, матричних елементів МП і т.і. представлено в [3,11]. [26-36].

Тут тільки відзначимо, що розрахунок матричного елемента кулонівської взаємодії на хвильових функціях (12) визначається наступними формулами:

$$J_{abcd} = \int \int \psi_a^*(\lambda_1, \mu_1, \varphi_1) \psi_b(\lambda_1, \mu_1, \varphi_1) \frac{1}{r_{12}} \times \\ \times \psi_c(\lambda_2, \mu_2, \varphi_2) \psi_d^*(\lambda_2, \mu_2, \varphi_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (3.7)$$

$$J_{abcd} = \frac{R^5}{32} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{m=-1}^i \left( \int_1^{\lambda_1} Q_l^m(\lambda_1) \Lambda_a(\lambda_1) \Lambda_b(\lambda_1) d\lambda_1 \int_1^{\lambda_1} P_l^m(\lambda_2) \Lambda_c(\lambda_2) \Lambda_d(\lambda_2) d\lambda_2 + \right. \\ \left. + \int_1^{\lambda_1} Q_l^m(\lambda_2) \Lambda_c(\lambda_2) \Lambda_d(\lambda_2) d\lambda_2 \int_1^{\lambda_1} P_l^m(\lambda_1) \Lambda_a(\lambda_1) \Lambda_b(\lambda_1) d\lambda_1 \right) J_{ab}(1, l) J_{cd}(2, l) \quad (3.8)$$

$$J_{ab}(1, l) = \lambda_1^2 A_{ab}(l) - B_{ab}(l), \quad (3.9)$$

$$J_{cd}(2, l) = \lambda_2^2 A_{cd}(l) - B_{cd}(l)$$

$$\begin{aligned}
B_{ab}(l) = & \frac{1}{3} A_{ab}(l) + (-)^{m_b} \frac{2}{3} (2l+1)^{1/2} \times \\
& \times \sum_{k_a=m_a}^{K_a} \sum_{k_b=m_b}^{K_b} f_{k_a}^{m_a} f_{k_b}^{m_b} [(2k_a+1)(2k_b+1)]^{1/2} \sum_{j=l-2,2}^{l+2} (2j+1) [(2k_a+1)(2k_b+1)]^{1/2} \times (3.10) \\
& \times \begin{pmatrix} 2 & l & j \\ 0 & m & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & l & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & k_a & k_b \\ m & -m_a & m_b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & k_a & k_b \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

Як зазначалося раніше, принципово важливо забезпечити адекватний урахування багаточасткових обмінно-кореляційних ефектів, таких як поляризаційна взаємодія зовнішніх квазічастинок через поляризований остов електронних оболонок молекули або їх взаємне екранування, ітерації масового оператора, тиск континууму (хоча б частину всього спектру) та інші (див., наприклад, [3,26-30, 51-60]).

Варто нагадати, що у стандартній теорії багатоелектронних систем обмінно-кореляційні ефекти зазвичай враховуються шляхом накладення додаткових конфігурацій, тобто шляхом розширення секулярної матриці. Додаткові конфігурації можна розділити на дві групи [3,26-28]:

1) стан зі збудженими електронами остова; стан зовнішніх квазічастинок не змінюється; суперпозиція цих станів враховує поляризаційну взаємодію квазічастинок між собою через поляризовану вісь (діаграми другого порядку рис. 1: А, В);

2) стану, відповідні порушення однієї із зовнішніх квазічастинок, при цьому кількість зовнішніх часток не змінюється, суперпозиція цих станів описує ефект зовнішнього екранування зовнішніх часток один з одним (діаграми екранування).

Ці два типи станів дають корекцію другого порядку QP-DFT:

$$\Delta E^{(2)} = \Delta E_{pol}^{(2)} + \Delta E_{scr}^{(2)} + \dots \quad (3.11)$$

Відзначимо, що такий адитивний пробою можливий тільки в другому порядку ТЗ; члени, що описують інтерференцію цих ефектів, з'являються у ТЗ більш високих порядків. Суперпозиція станів другого типу привела б до обчислення дуже громіздких матричних елементів.

Стани другого типу можуть бути враховані в секулярної матриці в принципі завдяки вираженню  $\Delta E^{(1)}$  для матричного елемента. Однак тут

може знадобитися урахування всього континууму високих станів для досягнення бажаної точності.

Ефективний метод урахування станів як першого, так і другого типу без збільшення розміру секулярної матриці (і додаткових обчислень) запропонований в [28-36] (див. також [3]) і полягає в додаванні до оператора кулонівської міжчастинкової взаємодії поляризаційного оператора, який вимірює взаємодію зовнішніх частинок через поляризації остову електронних оболонок.

Двочастинковий поляризаційний оператор  $F_{pol}(r_i, r_j)$ , який неодноразово успішно використовувався в молекулярних розрахунках в різних завданнях, виглядає наступним чином [27-29,45]:

$$F_{d-pol} = X \left\{ \int \frac{d\tilde{r} (\rho_c^{(0)}(\tilde{r}))^{1/3} \chi(\tilde{r})}{|r_1 - \tilde{r}| \cdot |\tilde{r} - r_2|} - \int \frac{d\tilde{r} (\rho_c^{(0)}(\tilde{r}))^{1/3} \chi(\tilde{r})}{|r_1 - \tilde{r}|} \cdot \right. \\ \left. \cdot \int \frac{d\tilde{r} (\rho_c^{(0)}(\tilde{r}))^{1/3} \chi(\tilde{r})}{|\tilde{r} - r_2|} \right/ \left[ \int d\tilde{r} (\rho_c^{(0)}(\tilde{r}))^{1/3} \chi(\tilde{r}) \right]^{1/3} \} \quad (3.12)$$

$$\chi(r) = \left\{ 1 + \left[ 3\pi^2 \cdot \rho_c^{(0)}(r) \right]^{2/3} / c^2 \right\}$$

де  $X$  - числовий коефіцієнт (процедура його визначення докладно описана в [27,45]);  $\rho_c$  - електронна густина ядра без урахування зовнішніх квазичастинок.

Загальна процедура розрахунку поправок другого порядку  $\Delta E_{pol}^{(2)}$  описаний в [3] (див. також [5]). Зверніть увагу, що кутові частини елементів матриці  $r_{12}^{-1}$  та  $F_{pol}(r_1, r_2)$  збігаються, тому урахування поправки  $F_{pol}(r_1, r_2)$  водиться тільки до модифікації інтегралів, що входять у вираз для поправки першого порядку ТЗ. Це значно спрощує чисельну процедуру визначення матричних елементів першого порядку ТЗ і ефективно коригує поправки другого і більш високих порядків ТЗ. Справа у тому, що обчислення поправок другого та вищих порядків ТЗ є найбільш складною в обчислювальному відношенні задачею всієї схеми.

Альтернативні поляризаційні оператори, такі як оператор Далгарно і інші, одночастинкові, хоча слід визнати, що їх використання було досить успішним в певних класах задач.

Введення поляризаційного оператора  $F_{pol}$  дозволяє звести в принципі багаточастинкову у задачу до задачі про взаємодію зовнішніх квазічастинок через потенціал  $[r_{12}^{-1} + F_{pol}(r_1, r_2)]$ , у другого порядку ТЗ з нульовим QP-DFT наближенням.

Ефект екранування зовнішніх квазічастинок можна врахувати, якщо ввести додатковий екрануючий потенціал  $W_{scr}$  що виникає через наявність другої квазічастинки, і додати його до потенціалу взаємодії зовнішнього електрона з усіма електронами остова в гамільтоніані нульового наближення.

Відповідний потенціал  $W_{scr}$  вибирається за умови, щоб

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

де  $\theta$  - відповідний параметр екрануючого потенціалу (див. нижче). Важливо відзначити, що альтернативний засіб визначення параметру пов'язаний із використанням деяких емпіричних молекулярних даних; принаймні можна використати відому в методі МП процедуру фітінгу.

Далі матричні елементи розраховуються на хвильових функціях нульового наближення ТЗ з нульовим QP-DFT наближенням.

Можливі й інші варіанти урахування ефекту екранування (див. [3,26-36]). Урахування  $W_{scr}$  в нульовому порядку ТЗ дозволяє ефективно враховувати сходові діаграми у всіх порядках ТЗ із QP-DFT нульовим наближенням, а також покращує збіжність всього ряду ТЗТ.

З огляду на все вищесказане, важливо відзначити, що загальний потенціал нульового наближення ТЗ може бути визначений як у загальному вигляді:

$$V_c(r_{1\alpha}) + V_c(r_{2\alpha}) + W_{scr}(r_{1\alpha} | \theta) + W_{scr}(r_{2\alpha} | \theta) - Z/r_{1\alpha} - Z/r_{2\alpha}. \quad (3.13)$$

Оператор збурення виглядає наступним чином:

$$V(r_1 r_2) + V_{pol}(r_1 r_2) - [V_c(r_{1\alpha}) + V_c(r_{2\alpha}) + W_{scr}(r_{1\alpha} | \theta) + W_{scr}(r_{2\alpha} | \theta)]. \quad (3.14)$$

Подробиці обчислювальної процедури (код для молекулярного програмного комплексу «SuperMolec», версія 93) можна знайти в роботах. [26-45].

### 3.4 Багаточастинкова теорія збурень двохатомних молекул: оптимізований базис хвильових функцій і принцип калібрувальної інваріантності

Далі зупинимося на дуже важливому моменті, пов'язаному з побудовою оптимізованих (в сенсі виконання принципу калібрувальної інваріантності) базисів електронних орбіталей. Нагадаємо, що проблема побудови високоякісних в сенсі акуратного урахування обмінно-кореляційних ефектів базисів електронних орбіталей є однією з центральних в квантовій теорії молекул

Тут варто нагадати, що це питання вже давно є однією з центральних проблем сучасної обчислювальної хімії. Вже раніше вказувалося, що один з можливих рецептів представлений методом природних орбіталей Девідсона (див., наприклад, [1]).

Альтернативні варіанти розроблені, наприклад, в роботах [3-5,44-48,51,52].

Тут ми представляємо послідовний рецепт принципу ab initio оптимізації для побудови оптимального орбітального базису в формально точному ТЗ типу Релея-Шредінгера.

Використовується умова мінімізації калібрувально-залежного багатоелектронного внеску найнижчих поправок ТЗ з QP-DFT нульовим наближенням (які відповідають внескам діаграм А, В, С на рис. 3.2) в радіаційну ширину (силу осцилятора, або ймовірність переходу) збудженого стану.

Подробиці процедури можна знайти в [126-134].

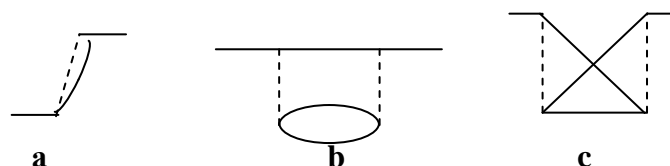


Рисунок 3.2 - QP-DFT -діаграма першого порядку, що дає уяву енергетичну частину, пов'язану з радіаційними переходами; b і c: поляризаційні діаграми другого порядку

Звичайно, формально шуканий розгляд буде більш послідовним, якщо працювати в релятивістському наближенні. Проте, розглядаючи далі формально одноквазічастинкову систему (наприклад, молекулярний іон димеру лужних атомів), можна, використовуючи відповідні рецепти енергетичного формалізму (див. детальніше [44-52]), провести досить складні виводи з обчислення значень членів, відповідних діаграм (прямої і обмінної поляризаційних на рис.3.2) в матричний елемент дипольного переходу.

На жаль, процедура реалізації принципу оптимізації стосовно двохатомних молекул досить громіздка і складна, але більш корисно і ефективно використовувати спрощену процедуру, коли відповідний внесок виражається через матричний елементи поляризаційного оператора (див., наприклад, [3,26-28,45]).

Тоді поляризаційний внесок в уявну частину електричної енергії можна виразити як функціонал, що містить матричні елементи оператора (23):

$$\text{Im} \epsilon_{nin}(i-j | A, B) = G \{ \langle F_{pol}(r_i, r_j) \rangle \} \quad (3.15a)$$

Тоді процедура мінімізації функціоналу (3.15) елементарно зводиться за умови до ланцюжку варіацій:

$$\delta \rho_c \rightarrow \delta V_c[b] \rightarrow \delta \{ \Psi_i, \Psi_j \} \rightarrow \dots \rightarrow \delta E.$$

При мінімізації функціоналу (3.15) визначається поправка першого порядку до функцій-розв'язків релятивістських рівнянь Дірака (2.15) з повним 1QP-DFT потенціалом.

Для її визначення можна використати відомий ефективний метод диференціальних рівнянь та метод біспінорів, запропоновані Ivanov-Ivanova- Glushkov [135]140], в теорії багатофотонних резонансів в атомно-молекулярних системах.

Шукана поправка є фактично біспінором виду:

$$\Psi_{\mu m}^{EFMP} = \sum_{n_i} \Psi_{n_i \mu_i m_i} \langle n_i \mu_i m_i | U | n \mu m \rangle / (\epsilon_{n_i \mu_i m_i} - \epsilon) \quad (3.15b)$$

де  $\epsilon$  – енергетичний параметр, причому його компоненти якого

задовольняють новій системі рівнянь:

$$\begin{aligned} G' / \alpha Z + (1 - \mu)G / \alpha Zr + A_+ F &= \delta V_{MF} f_{n_i \mu_i}, \\ - F' / \alpha Z + (1 + \mu_i)F / \alpha Zr + A_- G &= \delta V_{MF} g_{n_i \mu_i}, \end{aligned} \quad (3.15в)$$

В співвідношеннях (3.15в) відповідні величини типу  $\delta V_{MF}$  визначається згідно зі схемою:

$$\delta V_{MF} \rightarrow \delta V_{MF} \sim [\delta U_{MF}(r_i | b) + \delta V_{XC}(r_i)], \quad (3.15г)$$

При цьому функції  $A_{\pm}$  визначаються виразом:

$$A_{\pm} = V_{MF}(r) \pm 1/(\alpha Z)^2 - \varepsilon. \quad (3.15д)$$

В результаті реалізація описаної схеми дозволяє додержуватися принципу калібрувальної інваріантності при обчисленні енергетичних та спектральних параметрів молекул відповідних амплітуд на основі нашого ab initio методу QT-DFT та енергетичного підходу. Подробиці обчислювальної процедури (молекулярний комп'ютерний код Supermolm, версія 93) можна знайти в статтях. [26-36].

### **3.5 Метод обчислення енергетичних параметрів двоатомних молекул на основі теорії збурень з ефективним урахуванням релятивістських ефектів в наближенні Брейта-Паулі**

Як зазначалося вище, в даний час є актуальною задача побудови коректних, ефективних методів розрахунку з урахуванням не тільки стандартних обмінно-кореляційних ефектів, але й релятивістських поправок, особливо для важких і надважких молекул і квазімолекул (як ван-дер-ваальсових, так і утворених при зіткненні важких атомів і іонів [105-110,120 -123]).

Традиційно інтерес до розрахунків двоатомних молекул пов'язаний з важливістю відповідної інформації для ряду оптичних додатків.

З іншого боку, шукане завдання цікаве і з точки зору подальшого розвитку сучасної релятивістської теорії багатоелектронних молекулярних систем [105,106].

Природно, на відміну від атомів і атомних іонів, внаслідок іншої симетрії систем проблема одночасного коректного урахування й релятивістських поправок і кореляційних ефектів, а далі і радіаційних, ядерних поправок представляється значно складнішою.

Значні обчислювальні труднощі, що виникають в релятивістських молекулярних розрахунках, зумовили сучасну фактично драматичну ситуацію в розвитку шуканих методів розрахунку. Як наслідок, в даний час для більшості молекул і іонів відсутні надійні кількісні дані про роль і внески й релятивістських поправок в енергію молекули, взагалі енергетичні та спектральні властивості.

Найбільш ефективні моделі урахування релятивістських поправок розглядалися ще в роботах [108,109] стосовно іону  $H^+_2$ , а також  $H_2$ . Розрахунки проведені на основі варіаційних методів і рівняння Шредінгера з урахуванням й релятивістських поправок в першому порядку ТЗ. Найбільше число робіт (р-ти Мартіна, Лі-Макліна, ін.; см., напр., [110-118] і посилання в них) в подальшому присвячено адаптації відомого в атомних розрахунках методу типу Дірака-Фока.

Спроби розрахунку цим методом багатоелектронних систем виявилися пов'язаними з великими обчислювальними труднощами, які не подолано до теперішнього часу.

З метою спрощення обчислювальної процедури розвивалися моделі на основі ТЗ з гамільтоніаном Брейта-Паулі, що враховують й релятивістських поправок порядку  $\alpha^2$  ( $\alpha$ -постійна тонкої структури), зокрема, РП Дарвіна, РП за рахунок залежності маси від швидкості (РМШ), спіні-орбітальні члени [110-118].

Однак в шуканих моделях є труднощі як з урахуванням кореляції, вибором оптимальних базисів орбіталей, так і розрахунком самих релятивістських поправок, зокрема, поправки Дарвіна (відома проблема "розбіжність").

Дуже популярне наближення Кована-Гріфін (див. [110]) не враховує важливу релятивістську поправку, яка відповідає за важливу спіні-орбітальну взаємодію.

Можна констатувати, що проблема розвитку нових, ефективних методів релятивістського розрахунку 2-атомних молекул, іонів, що містять



важкі атоми, ставиться до числа найбільш актуальних, далеких від свого вирішення завдань сучасної релятивістської теорії молекул, не дивлячись навіть на існування таких комплексів як, напр., програма VERTNA, яка втілює нову релятивістську теорію для молекулярних структур на принципах квантової електродинаміки.

В даному підрозділі ми представляємо ся новий релятивістський підхід до розрахунку енергетичних параметрів важких двоатомних молекул і молекулярних іонів, який базується на модельній ТЗ Релея-Шредінгера с "ab initio" QT-DFT потенціалом "0" наближення (див. [63,120-122]) з коректним урахуванням кореляційних ефектів як ефектів вищих порядків ТЗ і з урахуванням РП в наближенні Брейта-Паулі.

Як апробації методу і отримання нових спектроскопічних даних про системи, для яких відсутня будь-яка емпірична інформація, далі представлені розрахунки енергетичних параметрів (енергій зв'язку, дисоціації, рівноважних довжин і ін.) , для ряду молекулярних систем, зокрема, виду  $KM$  ( $M=Na, K, Cs$ ) і молекули  $AgH$ . Частина даних отримана вперше. Розрахунок показав важливу роль в досягненні високої точності, крім двох основних ефектів другого порядку ТЗ: поляризації остова валентними частинками і їх взаємного екранування, також і релятивістських поправок, урахування яких призводить до дуже значних кількісних змін в значеннях параметрів молекул.

Перейдемо до викладення теорії, й, як завжди, маємо почати з гамільтоніану нульового наближення ТЗ Релея-Шредінгера, при цьому маємо на увазі, що нульове наближення теорії передбачається нерелятивістським. [120-122,63].

Електронний гамільтоніан системи формально має вигляд:

$$H = \sum_i \varepsilon_i \alpha_i^+ \alpha_i + \sum_{ij} F_{ij} \alpha_i^+ \alpha_j^+ + \sum_{ijkl} F_{ijkl} \alpha_i^+ \alpha_j^+ \alpha_k \alpha_l, \quad (3.16)$$

де  $\varepsilon_i$  – одноквазічасткові енергії, а

$$F_{ij} = - \sum_{\sigma=a,b} \int d^3r \phi_i(r) V_M(r; \sigma) \phi_j(r),$$

$$F_{ijkl} = \iint r_1^3 dr_2^3 \phi_i(r_1) \phi_j(r_2) r_{12}^{-1} \phi_k(r_2) \phi_l(r_1). \quad (3.17)$$

Тут  $V_M(r_{i\sigma})$  – самоузгоджений QP-DFT потенціал, що імітує потенціал електронного остова молекулярної системи.

В загальному вигляді молекулярний потенціал представляється у вигляді суми [122]:

$$V_M = V_M(r_a, \theta_a, \varphi_a) + V_M(r_b, \theta_b, \varphi_b) \quad (3.18)$$

В якості базису функцій нульового наближення використовувалися власні функції відомої задачі двох центрів квантової механіки з потенціалом  $V_M$  (див. [120-123]). Розрахунок двох центрів системи розпадається таким чином, на два етапи:

- 1) побудова гамільтоніану "0" наближення з оптимізованим потенціалом з подальшим формально нерелятивістським визначенням базису орбіталей нульового наближення;
- 2) розрахунок обмінно-кореляційних ефектів як ефектів порядків ТЗ з використанням ефективних кореляційних потенціалів.

Оператор обурення ТЗ має вигляд:

$$H_{\rho T} = \sum_{\delta} \sum_{ij} \left[ r_{ij}^{-1} - V_M(r_{i\delta}) \right] \quad (3.19)$$

де  $\delta, i, j$  – індекси підсумовування відповідно по ядрах, електронах.

Вище конструювався ряд ТЗ для матриці секулярного оператора і розглядалися засоби та рецепти підсумовування діаграм для матриці секулярного оператора.

Члени такого ряду представляються у вигляді внесків фейнмановських діаграм, які класифікувалися за кількістю кінцевих ліній.

Відповідно до цієї класифікації, матричний елемент  $M$  секулярного оператора має вигляд:

$$M_{\xi\mu} = M_{\xi\eta}^{(0)} + M_{\xi\eta}^{(1)} + \dots + M_{\xi\eta}^{(i)}, \quad (3.20)$$

де  $i$ -повне число квазічастинок  $M^{(0)}$  – внесок вакуумних діаграм (без кінцевих ліній);  $M^{(1)}$  – внесок 1-квазічастинних діаграм (одна пара кінцевих ліній);  $M^{(2)}$  – внесок 2-квазічастинних діаграм (дві пари кінцевих ліній) і т.д.

Внесок  $M^{(1)}$  дорівнює сумі одноквазічастинних станів  $\epsilon_i$ .

В першому порядку ТЗ слід розраховувати тільки внесок дво-квазічастинкових діаграм першого порядку, що враховує кулонівську взаємодію квазічастинок. Фактично, ця поправка в першому порядку ТЗ дорівнює енергії взаємодії квазічастинок  $\Delta E^{(1)}$  і виражається через матричні елементи звичайного типу на електронних хвильових функціях нульового наближення.

Для оператора  $r_{12}^{-1}$  тут, як зазвичай, використовується розкладання Неймана по приєднаним поліномам Лежандра 1 і 2 роду і сферичним гармонікам (докладніше див. [120-123]).

Подальший розгляд включає аналіз поправок другого й вище порядків ТЗ, який є повністю аналогічним проведеному вище.

Розглянемо далі докладніше урахування релятивістських ефектів. Як відомо, основна проблема використання рівняння Дірака в нульове наближення в молекулярних розрахунках пов'язана з неможливістю поділення змінних  $\lambda$ ,  $\mu$  на відміну від не релятивістського рівняння Шредінгера [1].

Природно, в цьому випадку використовувати наближення Брейта-Паулі (див., напр., [106,107,110]).

Стартуючи з базису нерелятивістських сфероїдальних орбіталей (3.17) "0" наближення, далі можна розрахувати основні релятивістські поправки порядку  $\alpha^2$  (РП Дарвіна; поправка РМС; спин-орбітальний внесок) по ТЗ в першому порядку.

Зрозуміло, в цьому випадку клас молекул і молекулярних іонів, для яких може бути виконаний коректний релятивістський розрахунок, в певній мірі звужується.

Зокрема, точність опису релятивістських поправок, скажемо, у надважких молекулярних системах буде під питанням оскільки релятивістські поправки вже очевидно не будуть малими.

Проте, для величезної кількості молекулярних систем розроблений нами підхід, в тому числі, як буде, зокрема, показано нижче на прикладі розрахунку таких досить важкої системи  $AgH$ , метод є досить ефективним і коректним в сенсі точності результатів.

Гамільтоніан завдання представляє суму не релятивістського оператора (3.12-3.13) нульового наближення ( $H_0$  і  $h_0$ ; шукані оператори

відповідають станам з азимутними квантовими числами  $m$  і  $m+1$ ) нерелятивістського оператора.

В нульовому наближенні формально розв'язується рівняння Шредінгера з самоузгодженим потенціалом  $V$ , яке являє собою аналог добре відомої в квантовій механіці задачі 2 центрів квантової механіки, і стандартно записується вигляді системи в сфероїдальних координатах.

$$\{d/d\lambda(\lambda^2 - 1)d/d\lambda - [\lambda_{ml} + m^2 / (\lambda^2 - 1) + \lambda^2 C^2 + R^2(g_1 + g_2)/4\}T_{nlm} = 0$$

$$\{d/d\mu(1 - \mu^2)d/d\mu + [\lambda_{ml} - m^2 / (1 - \mu^2) + \mu^2 C^2\}S_{lm} = 0 \quad (3.21)$$

$$(d^2/d\varphi^2 + m^2)\Phi_m = 0$$

Електронна хвильова функція задачі прийме звичайний вигляд при застосування методу Фурє розв'язання системи (3.21)

$$\Phi_{nlm} = T_{nlm}(\lambda) \cdot S_{lm}(\mu) \cdot \Phi_m(\varphi) \quad (3.22)$$

Однак квазічастинкова енергія визначається як:

$$\varepsilon = \frac{2}{c} (2/R^2) C^2 \quad (3.23)$$

залежить як від головного квантового числа, так і від симетрії (орбітальне і магнітне квантові числа);  $C$ - тут, як завжди, константа розділення.

Далі розглянемо схему обчислення релятивістських поправок. Відповідний внесок являє суму трьох членів, що відповідають поправці на релятивістську залежність маси від швидкості, РМС ( $H_1$  і  $h_1$ ), релятивістську поправку Дарвіна ( $H_2$  і  $h_2$ ) і стандартну релятивістську поправку на спіно-орбітальну взаємодію:  $\begin{bmatrix} H_3 & H_4 \\ h_3 & h_4 \end{bmatrix}$  [108-110].

Слід зазначити, що відоме наближення Кована-Гріффіна [110] враховує тільки перших два релятивістських ефекту і справедливо, принаймні, для  $\sigma$  станів.

Для урахування релятивістських поправок з точністю до  $\alpha^2$ , досить обмежитися першим порядком ТЗ. Поправка цього порядку записується в простій формі [108]:

$$\Delta\epsilon_j^{(1)} = H_{jj} \quad (3.24)$$

Відповідні релятивістські складові гамільтоніану мають наступний вигляд [108,109]:

$$H_1 = h_1 = \left(\alpha^2/4\right)\left\{\epsilon - \left[8Z\lambda/R(\lambda^2 - \mu^2)\right]\right\}^2$$

$$H_2 = h_2 = Q\left[(\lambda^2 - \mu^2)(\lambda^2 - 1)(\partial/\partial\lambda) - 2\lambda\mu(1 - \mu^2)(\partial/\partial\mu)\right]$$

$$H_3 = H_3(m) = mQ\lambda(\lambda + 3\mu^2),$$

$$h_3 = H_3(-m-1)$$

$$H_4 = H_4(m) = Q\left\{\left[(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)\right]^{1/2}\left(2\lambda\mu\frac{\partial}{\partial\lambda} + (\lambda^2 + \mu^2)\frac{\partial}{\partial\mu}\right) + \right.$$

$$\left.(m+1)\mu\left[2\lambda^2\left(\frac{1 - \mu^2}{\lambda^2 - 1}\right)^{1/2} - (\lambda^2 + \mu^2)\left(\frac{\lambda^2 - 1}{1 - \mu^2}\right)^{1/2}\right]\right\}$$

$$h_4 = H_4(-m-1),$$

$$Q = \left[32Z\alpha^2/R^3(\lambda^2 - \mu^2)^2\right]\left[(4 - \alpha^2\epsilon)(\lambda^2 - \mu^2) + (8Z\alpha^2\lambda/R)\right]^{-1} \quad (3.25)$$

Чисельні оцінки відповідних релятивістських поправок виконувалися з використанням ефективного чисельного алгоритму Luke та ін. [108], організованого у вигляді окремого блоку молекулярного комплексу програм "SuperMol" [116-122].

### 3.6 Висновки до розділу 3

Основні результати і висновки даного розділу зводяться до наступного:

1. Вперше в спектроскопії двоатомних (багатоатомних) молекул у вільному стані розвинений новий теоретичний нерелятивістський підхід до розрахунку електронної структури, енергетичних та спектральних параметрів, потенційних енергетичних кривих, молекулярних сталих, в основі якого лежить нова версія формалізму багаточастинкової теорії збурень із оптимізованим квазічастинковим фермі-рідинним QT\_DFT наближенням функціоналу густини та послідовним, кількісно прецизійним урахуванням складних багаточастинкових обмінно-поляризаційних поправок, у тому числі, поправок за рахунок поляризаційної міжквазічастинкової взаємодії, взаємного екранування валентних квазічастинок, енергетичної залежності масового оператора квазічастинок з урахуванням станів континууму (тиску) тощо.

2. В межах нового підходу до опису електронної структури молекул на основі нового формалізму багаточастинкової теорії збурень із оптимізованим квазічастинковим фермі-рідинним наближенням функціоналу густини QT\_DFT розвинуто та адаптовано ефективну процедуру побудови оптимізованого одноквазічастинкового уявлення в теорії молекулярних систем й відповідно оптимізованих базисів квазічастинкових орбіталей за умови максимального дотримання фундаментального принципу калібрувальної інваріантності та мінімізації внеску калібрувально-неінваріантних обмінно-поляризаційних фейнманівських діаграм другого порядку теорії збурень в амплітуді радіаційних переходів (ширини) в спектрі двоатомних молекул.

3. Новий теоретичний підхід до розрахунку електронної структури до розрахунку енергетичних та спектральних параметрів, потенційних енергетичних кривих, молекулярних сталих молекул узагальнено на релятивістський випадок за рахунок урахування релятивістських поправок до енергії двоатомних молекул в рамках теорії збурень в наближенні Брейта-Паулі.

Основні наукові результати, викладені в даному розділі, опубліковано в роботах: [261-263, 270, 271-274, 275, 278-280].

**РОЗДІЛ 4**  
**РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКУ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ТА**  
**СПЕКТРАЛЬНИХ ПАРАМЕТРІВ, МОЛЕКУЛЯРНИХ СТАЛИХ НА**  
**ОСНОВІ**  
**КОМБІНОВАНОГО МЕТОДУ ФУНКЦІЙ ГРІНА ТА**  
**ФУНКЦІОНАЛА ГУСТИНИ І ТЕОРІЇ ЗБУРЕНЬ. КОЛИВАЛЬНА**  
**СТРУКТУРИ ФОТОЕЛЕКТРОННИХ СПЕКТРІВ**

#### **4.1 Вступ**

У цьому розділі ми викладемо результати обчислення енергетичних та спектроскопічних характеристик (потенціалів іонізації, енергій збудження, спектроскопічних факторів тощо) цілої групи різних атомних та молекулярних систем на основі нового комбінованого підходу [200,202,207,209,212,214,216,223,227,231,234] до опису електронної структури багатоелектронних систем, коливальної структури молекулярних систем, який ґрунтується на методу функції Гріна (ФГ), техніці систем багатьох тіл та формалізмі функціонала густини (в фермі-рідинної версії) [41,133-136].

Метою розрахунків є, по-перше, тестування нових підходів у спектроскопії молекулярних систем, зокрема, з метою перевірки якості базису орбіталей, ефективності нових схем врахування обмінно-кореляційних поправок; по-друге, отримання із високою точністю даних про параметри молекул, які наявні в літературі й не мають спектроскопічну точність, або такі параметри молекул, інформація про які взагалі відсутня.

Ми представимо результати обчислення енергетичних та спектральних параметрів для ряду атомних систем, зокрема, сили осциляторів для переходів  $3s-3p$ ,  $3p-3d$  в Na-подібних атомних іонах SVI, CIVII, редукованих дипольних матричних елементах для атомів лужних елементів, спектроскопічних факторів  $F^*$  для зовнішніх оболонок деяких атомів, зокрема, Ar, Xe, Ra тощо.

Також представляються результати розрахунків, енергій зв'язку, і рівноважних відстаней, спектроскопічні фактори остовних ( $F_{sp}^c$ ) і валентних оболонок ( $F_{sp}^v$ ) для молекул  $C_2, N_2, O_2, F_2$ , а також димерів інертних газів Ar, Kr, Xe, вертикальних потенціалів іонізації, констант зв'язку та коливальної структури фотоелектронних спектрів ряду молекулярних систем, зокрема, двохатомних молекул  $N_2, CO, CH, HF$ , молекулярних сталих  $\omega_e, \omega_e x_e, \omega_e y_e, B_e, \omega_e z_e, \alpha_e, \gamma_e$ , дипольних моментів, радіаційних ширин для цілої низки станів (напр.,  $^1\Sigma_g^+, (1)^1\Pi_u(B), (2)^1\Sigma_g^+, (1), (2)^1\Pi_u(C)$ ) двоатомних молекул з атомами лужних елементів, зокрема, Na, Cs, Rb, Cs а також релятивістських поправок для молекули AgH.

#### **4.2 Результати тестових обчислень сил осциляторів та спектроскопічних факторів деяких атомних систем**

Нижче ми представляємо деякі ілюстрації розрахунку енергетичних та спектроскопічних характеристик (потенціалів іонізації, енергій збудження, спектроскопічних факторів тощо) різних атомних та молекулярних систем.

У таблиці 3.1 ми представляємо результати обчислення сили осциляторів переходів  $3s_{1/2}-3p_{1/2,3/2}, 3p_{1/2,3/2}-3d_{3/2,5/2}$  в Na-подібних іонах SVI, CIVII, а також відповідні експериментальні дані та розрахункові дані, отримані з використанням різних теоретичних підходів (метод розкладання по параметру  $1/Z$ , метод розкладання по параметру  $1/Z$  з урахуванням ефекту поляризації, метод ХФ, багатоконфігурація, варіаційні методи ХФ, кулонівське наближення, напівемпіричний метод МП та різні версії комбінації енергетичного підходу та методу МП з використанням МП Іванова-Іванова - (ІМР) та Miller-Green (MGMP) тощо (дані з [5,42-47]).



Таблиця 4.1 - Сили осциляторів для переходів  $3s-3p$ ,  $3p-3d$  в На-подібних іонах SVI, CIVII (див. пояснення в тексті)

Ion	S VI		C1 VII	
	$3s^2S-3p^2P$	$3p^2P-3d^2D$	$3s^2S-3p^2P$	$3p^2P-3d^2D$
Exp.	$0.66\pm 0.02$	$0.60\pm 0.03$	$0.604\pm 0.01$ 5	$0.557\pm 0.00$ 3
1/Z expansion	0.64	0.62	0.641	0.53
HF	0.694	0.664	0.644	0.591
1/Zexpansion (+polarization)	0.564	0.532	0.538	0.407
Configuration interaction approximation	0.646	0.65	-	-
Multiconfig. HF	0.651	-	0.604	-
Variational HF	0.650	0.64	-	-
Coulomb Approximation	0.658	0.622	0.6135	0.562
Model potential method (empirical)	0.692	0.574	-	0.533
Relativistic HF	0.670	0.663	0.670	0.594
REA-MGMP	0.670	0.610	0.610	0.573
REA-IIMP	0.662	0.601	0.605	0.561
This theory (without accounting for polarization)	0.761	0.690	0.693	0.674
This theory (with accounting for polarization)	0.661 (A) 0.661 (B) 0.660 (C)	0.601 (A) 0.600 (B) 0.601 (C)	0.602 (A) 0.602 (B) 0.603 (C)	0.559 (A) 0.558 (B) 0.559 (C)

Що стосується даних таблиці 4.1, зазначимо, що, як і очікувалось, внесок обмінно-поляризаційних поправок є дуже значним і становить  $\sim 15\%$  від загальної величини амплітуди переходу. Також дуже важливо відзначити, що розраховані значення сил осциляторів (з використанням трьох калібровок фотонного пропагатору, а саме: Кулона (A), Фейнмана (B), Бабушкіна (C); дані A, B, C в останньому рядку таблиці 1) повністю узгоджуються між собою. Цей факт підтверджує фізично обґрунтовану правильність побудованого одноквазічастинкового представлення, яке генерується в фермі-рідинній теорії ДФТ, і, відповідно, дуже мале значення калібрувально-неінваріантного внеску.

По-друге, значення сил осциляторів, розраховані за допомогою формул з операторами переходу в формі "довжини", "швидкості" та "прискоренні" для використовуваного подання майже однакові.

Нарешті, велике значення мають точний урахування основних обмінно-кореляційних поправок та безпосереднє виконання принципу калібрувальної інваріантності в амплітудах випромінювання.

У таблиці 4.2 ми перелічимо результати обчислення редукованих дипольних матричних елементів (в атомних одиницях) для деяких переходів випромінювання в спектрах атомів Na, K, Cs, Fr, а також відповідні наявні експериментальні дані та дані альтернативних розрахунків, зокрема:  $PTDF^{SD} - RMBPT$  (враховуються конфігурації SD), дані Сафронової та ін.; QDM - узагальнене наближення квантових дефектів;  $PTRHF - RMBPT$  із RHF "0" наближенням, данні Дзюба-Фламбаум; MP-REA - комбінований REA-RMBPT з емпіричним нульовим наближенням MP, дані Терновського а ін. (дані з посилань [5,6,42-47]).

Дані цієї роботи відповідають розрахунку редукованих дипольних матричних елементів з використанням двох калібровок фотонного пропагатору (Кулона і Фейнмана), тобто формул "довжина" і "швидкість" традиційною мовою амплітудного квантово-механічного підходу.

Таблиця 4.2 - Результати обчислення редукованих дипольних матричних елементів (в атомних одиницях) для деяких переходів випромінювання в спектрах атомів Na, K, Cs, Fr, а також відповідні наявні експериментальні дані та дані альтернативних розрахунків, зокрема:  $PTDF^{SD}$  – RMBPT (враховуються конфігурації SD), дані Сафронової та ін. ; QDM - узагальнене наближення квантових дефектів; PTRHF –RMBPT із RHF "0" наближенням, данні Дзюба-Фламбаум; MP-REA - комбінований REA-RMBPT з емпіричним нульовим наближенням MP, дані Терновського а ін. (дані з посилань [5,6,42-47])

Atom	Na	Na	K	K
Transition	$3p_{1/2}-3s_{1/2}$	$3p_{3/2}-3s_{1/2}$	$4p_{1/2}-4s_{1/2}$	$4p_{3/2}-4s_{1/2}$
Exp.	3.5246 (23)	4.9838 (34)	4.102 (5)	5.800 (8)
PTRHF	4.209	5.810	4.296	6.257
$PTDF^{SD}$	3.531	4.994	4.098	5.794
This theory	3.521	4.980	4.099	5.796
(RMBPT-DFT)	3.523	4.982	4.101	5.798
Atom	Rb	Rb	Cs	Cs
Transition	$5p_{1/2}-5s_{1/2}$	$5p_{3/2}-5s_{1/2}$	$6p_{1/2}-6s_{1/2}$	$6p_{3/2}-6s_{1/2}$
Exp.	4.231(3)	5.977(4)	4.4890(6)	6.3238(7)
PTRHF	4.209	5.810	4.296	6.257
$PTDF^{SD}$	4.221	5.956	4.478	6.298
QDM	4.032	5.720	4.282	5.936
MP-REA	4.230	5.974	4.488	6.322
This theory	4.232	5.976	4.490	6.324
(RMBPT-DFT)	4.234	5.979	4.492	6.325

В таблиці 4.3 представлені наші результати тестових обчислень (наші дані; в ат.од.) редукованих дипольних матричних елементів для радіаційних переходів в спектрі атому Cs, а також наявні прецизійні експериментальні та альтернативні теоретичні значення: експеримент – Ехр; теоретичні дані: метод квантового дефекту QDA – узагальнене НКД, звичайна версія DKS –дані Tkach; ТЗРХФ – багаточастинкова ТЗ з РХФ “0” наближенням (Dzuba-Flambaum); ТЗДФ<sup>SD</sup> – багаточастинкова ТЗ з ДФ<sup>SD</sup> “0” наближенням плюс дані цього методу з компіляційною поправкою (Safronova-Johnson-Derevianko), ТЗ з стандартним ДФ “0” наближенням (Blundell-Saperstein-Johnson), ТЗ-МП -Ternovsky [26-29, 38].

Таблиця 4.3 - Значення (ат.од.) редукованих дипольних матричних елементів для переходів в спектрі Cs: експеримент – Ехр; теорія – метод квантового дефекту QDA – узагальнене НКД, звичайна версія DKS –дані Tkach; ТЗРХФ – багаточастинкова ТЗ з РХФ “0” наближенням (Dzuba-Flambaum); ТЗДФ<sup>SD</sup> – багаточастинкова ТЗ з ДФ<sup>SD</sup> “0” наближенням плюс дані цього методу з компіляційною поправкою (Safronova-інш.), ТЗ з стандартним ДФ “0” наближенням (Blundell інш.), ТЗ-МП -Ternovsky [26-29, 38]

Перех.	ТЗс-ДФ <sup>SD</sup>	ТЗ-ДФ	ТЗ-РХФ	QDA	DKS	ТЗ-МП	Наші дані	Ехр.
7p <sub>1/2</sub> -6s	0.279	0.280	0.2825	0.272	0.283	0.283	0.285	0.284(2)
7p <sub>3/2</sub> -6s	0.576	0.576	0.582	0.557	0.582	0.583	0.585	0.583(9)
8p <sub>1/2</sub> -6s	0.081	0.078	-	0.077	0.087	0.088	0.089	-
8p <sub>3/2</sub> -6s	0.218	0.214	-	0.212	0.225	0.228	0.229	-
6p <sub>1/2</sub> -7s	4.243	4.236	4.237	4.062	4.231	4.234	4.237	4.233(22)
6p <sub>3/2</sub> -7s	6.479	6.470	6.472	6.219	6.478	6.480	6.482	6.479(31)
7p <sub>1/2</sub> -7s	10.310	10.289	10.285	9.906	10.308	10.309	10.309	10.309(15)
7p <sub>3/2</sub> -7s	14.323	14.293	14.286	13.675	14.322	14.323	14.325	14.325(20)

В таблиці 4.4 представлені наші тестові теоретичні значення (наші дані; ат.од.) редукованих дипольних матричних елементів для радіаційних переходів в спектрі атому Fr: експериментальні дані – Ехр; теоретичні дані: ТЗРХФ – багаточастинкова ТЗ з РХФ “0” наближенням (Dzuba-Flambaum); ТЗДФ<sup>SD</sup> – багаточастинкова ТЗ з ДФ<sup>SD</sup> “0” наближенням плюс дані ТЗс- ДФ<sup>SD</sup> цього методу з компіляційним внеском (Safronova-Johnson-Derevianko), ТЗ з стандартним ДФ “0” наближенням (Blundell-Saperstein-Johnson), empirical (E)RMP by Marinescu et al; ТЗ-МП -Ternovsky [26-29, 38], а також наводимо експериментальні дані [26-30]

Таблиця 4.4 - Значення (ат.од.) редукованих дипольних матричних елементів для ряду переходів в спектрі Fr: експеримент – Exp; теорія – ТЗРХФ – багаточастинкова ТЗ з РХФ “0” наближенням (Dzuba-Flambaum); ТЗДФ<sup>SD</sup> – багаточастинкова ТЗ з ДФ<sup>SD</sup> “0” наближенням плюс дані ТЗс-ДФ<sup>SD</sup> цього методу з компіляційним внеском (Safronova-Johnson-Derevianko), ТЗ з стандартним ДФ “0” наближенням (Blundell-Saperstein-Johnson), empirical (E)RMP by Marinescu et al; ТЗ-МП -Ternovsky [26-30]

Пер./Мет	ТЗс-ДФ <sup>SD</sup>	(E)RMP	ТЗ-РХФ (розш.)	ТЗ-РХФ	ТЗ-ДФ	ТЗ-МП	Наші дані	Exp.
7p <sub>1/2</sub> -7s	-	-	4.279	4.304	4.179	4.272 4.274	4.275 4.276	4.277
8p <sub>1/2</sub> -7s	0.306	0.304	0.291	0.301	-	0.339	0.344	
9p <sub>1/2</sub> -7s	0.098	0.096	-	-	-	0.092	0.096	
10p <sub>1/2</sub> -7s	-	-	-	-	-	0.063	0.063	
7p <sub>3/2</sub> -7s	-	-	5.894	5.927	5.791	5.891	5.899	5.898
8p <sub>3/2</sub> -7s	0.909	0.908	0.924	-	-	0.918	0.922	-
9p <sub>3/2</sub> -7s	0.422	0.420	-	-	-	0.426	0.429	-
10p <sub>3/2</sub> -7s	-	-	-	-	-	0.284	0.288	-
7p <sub>1/2</sub> -8s	4.237	4.230	4.165	4.219	4.196	4.228	4.231	-
8p <sub>1/2</sub> -8s	10.10	10.06	10.16	10.00		10.12	10.15	-
9p <sub>1/2</sub> -8s	-	0.977	-	-	-	0.972	0.975	-
10p <sub>1/2</sub> -8s	-	-	-	-	-	0.395	0.398	-
7p <sub>3/2</sub> -8s	7.461	7.449	7.384	7.470	7.472	7.453	7.456	-
8p <sub>3/2</sub> -8s	13.37	13.32	13.45	13.26		13.35	13.39	-
9p <sub>3/2</sub> -8s	-	2.236	-	-	-	2.232	2.235	-
10p <sub>3/2</sub> -8s	-	-	-	-	-	1.058	1.062	-
7p <sub>1/2</sub> -9s	-	1.010	-	-	-	1.062	1.065	-
8p <sub>1/2</sub> -9s	-	9.342	-	-	-	9.318	9.321	-
9p <sub>1/2</sub> -9s	-	17.40	-	-	-	17.42	17.424	-
10p <sub>1/2</sub> -9s	-		-	-	-	1.836	1.839	-
7p <sub>3/2</sub> -9s	-	1.380	-	-	-	1.41	1.41	-
8p <sub>3/2</sub> -9s	-	15.92	-	-	-	15.96	15.99	-
9p <sub>3/2</sub> -9s	-	22.73	-	-	-	22.68	22.691	-
10p <sub>3/2</sub> -9s	-	-	-	-	-		3.887	-

В таблиці 4.5 представлені наша дані, а також альтернативні теоретичні та експериментальні значення часів життя (в нс) групи станів атому рубідію: Експеримент (Ехр.), теорія: кулонівське наближення (КН) та МР, і ТЗДФ<sup>SD</sup> (багаточастинкова ТЗ з ДФ<sup>SD</sup> “0” наближенням) плюс дані ТЗс-ДФ<sup>SD</sup> цього методу з доповненням ТЗ-МП -Ternovsky [26-30];

Таблиця 4.5 - Теоретичні та експериментальні значення часів життя (в нс) групи станів атому рубідію: Експеримент (Ехр.), теорія: кулонівське наближення (КН) та МР [20], і ТЗДФ<sup>SD</sup> (багаточастинкова ТЗ з ДФ<sup>SD</sup> “0” наближенням) плюс дані ТЗс-ДФ<sup>SD</sup> цього методу з компіляційним внеском [31]; ТЗ-МП -Ternovsky [26-30]

Рівень	КН та МР	ТЗДФ <sup>SD</sup>	ТЗ-МП	Наші дані	Ехр.
10s <sub>1/2</sub>	417.84	-	421.3	426,1	430(20)
6p <sub>1/2</sub>	-	123	124.1	126.2	125(4)
6p <sub>3/2</sub>	-	113	112.1	112,4	112(3)
8p <sub>1/2</sub>	-	508	497,4	499,9	
9p <sub>1/2</sub>	-	-	796.4	796.8	
9p <sub>3/2</sub>	-	-	743.6	718.5	665(40)
10p <sub>1/2</sub>	-	-	964.2	964.7	
10p <sub>3/2</sub>	-	-	921,0	921,9	
7d <sub>3/2</sub>	331.08	-	336.2	336.9	345(9)
7d <sub>5/2</sub>	319.57	-	324.8	324.7	325(22)
8d <sub>3/2</sub>		-		505.9	515(30)
8d <sub>5/2</sub>		-		423.7	421(25)

Аналіз даних представлених у таблицях 4.2-4.4, показує, що поперше, результати обчислень на основі нашого підходу знаходяться у доброму узгодженні з досить прецизійними експериментальними даними.

По-друге, важливим тестовим параметром будь-якого методу є якість використаних базисів орбіталей й авжеж виконання принципу калібрувальної інваріантності. Наші результати представлялись двома значеннями, що відповідає двом калібруванням фотонного пропегатору, а саме кулонівському калібруванню та калібруванню Бабушкіна. Аналіз наших результатів показує, що різниця між ними, тобто калібрувально-неінваріантний внесок в радіаційні матричні елементи є несуттєва, що

свідчить про високу якість генерованих в теорії базисів. ; різниця між ними дає так званій.

Порівняння з альтернативними методами, показує що спрощені методи типу квантового дефекту, або стандартні версії методів типу Хартрі-Фоку дають точність обчислень нижче, чим у послідовних методах на основі ТЗ, й очевидно при застосуванні до складних квазічастинкових атомних систем будуть давати результати значно нижчої точності. Виключенням можуть біти тільки достатньо прості системи типу атомів лужних елементів, а також легкі атоми.

У будь-якому випадку представлені результати свідчать про теоретичну послідовність і коректність розвинутого підходу, так й його достатньо високу прецизійність.

Далі ми перераховуємо наші розрахункові дані щодо спектроскопічних факторів  $F^*$  для зовнішніх оболонок деяких атомів, зокрема:

$$\text{Ar } (3s^2) - F_{our}^* = 0.58;$$

$$\text{Xe } (5s^2) - F_{our}^* = 0.36;$$

$$\text{Ra } (7s^2) - F_{our}^* = 0.43.$$

Для порівняння варто згадати експериментальне значення:  $F_{exp}^* = 0,56$  для атома аргону ( $3s^2$ ) та відповідне значення в наближенні випадкових фаз з обміном  $F_{RPA}^* = 0,6$  [107]. Відповідно, ті самі дані для атома ксенону ( $5s^2$ ) є такими :  $F_{exp}^* = 0.34$ ,  $F_{RPA}^* = 0.6$  [107].

### 4.3 Результати розрахунку енергетичних и спектроскопічних характеристик двохатомних молекул

#### 4.3.1 Результати розрахунку енергій зв'язку і рівноважних відстаней в молекулах

Наведемо результати розрахунку енергій зв'язку і рівноважних відстаней в молекулах  $N_2, O_2, F_2$ , що відносяться до класу складних з точки зору кореляції, на основі методу ДВ -  $X_\alpha$  з урахуванням ефектів кореляції в рамках розробленої в даній роботі квазічастинкової процедури, а також на основі стандартних варіантів ДВ-  $X_\alpha$ , ДВ-  $X_\alpha$  (ПС), МТО (см. таблиця 4.6 , де для порівняння представлені також експериментальні

дані). Як впливає з зіставлення представлених в табл. 4.6.1 значень енергії  $E_B$  та  $R_e$  значення молекулярних постійних виявляються чутливими до розрахункової схемою методу QP-DFT.

Більш ретельний урахування багаточастинкових кореляційних ефектів в рамках цієї процедури призводить до поліпшення згоди розрахунку з експериментом (зокрема це спостерігається для молекул  $N_2, F_2$ ; для  $O_2$  має місце деяке погіршення). Отримані в даному розрахунку результати дещо краще узгоджуються з експериментом, ніж результати розрахунків в інших варіантах методу QP-DFT.

Можна зробити висновок, що розвиток більш досконалого, ніж існуючі методи розрахунку молекул типу ДВ -  $X_\alpha$  може бути пов'язано з ретельним урахуванням складних обмінно- кореляційних (поляризаційних) ефектів, включаючи багаточастинкові. Використане тут одноквазічастинкове уявлення може бути взято в якості нульового в сучасних варіантах ТЗ типу Меллера-Плессета (див. [181]).

Таблиця 4.6 - Енергії зв'язку (eV) і рівноважні відстані (ат.од.) 1 – experiment; 2- DV-  $X_\alpha$ , 3- DV-  $X_\alpha$ -TS, 4- МТО, 5 – стандартний метод Green function, 6 – наші дані

	$E_B$	$R_e$	$E_B$	$R_e$	$E_B$	$R_e$
	$N_2$		$O_2$		$F_2$	
1	9,91	2,07	5,22	2,28	1,67	2,68
2	9,39	2,11	8,15	2,35	8,97	2,35
3	10,86	2,11	4,14	2,33	3,54	2,61
4	7,8	2,16	4,10	2,30	0,6	2,91
5	9,99	2,11	3,78	2,33	3,21	2,6
6	9,95	2,09	5,12	2,31	1,58	2,70

В якості ще однієї програми квазічастинкового формалізму ФП проведено розрахунок спектроскопічних факторів ряду двохатомних молекул, зокрема, молекул,  $C_2, N_2, O_2, F_2$  в основному стані, а також димарів благородних газів в нижчому збудженому стані:  $Ar_2^*, Kr_2^*, Xe_2^*$ . Методика розрахунку повністю аналогічна методиці розрахунку



спектрофакторів атомів і іонів і докладно викладена вище. Як значення  $\rho$  використовувалися дані, отримані в наближенні QP-DFT.

Представляє інтерес отримані наступні значення спектроскопічних факторів для остовних ( $F_{sp}^c$ ) і валентних оболонок ( $F_{sp}^v$ ) для молекул  $C_2, N_2, O_2, F_2$  :

$$C_2 - F_{sp}^c = 0,49; F_{sp}^v = 0,80; N_2 - F_{sp}^c = 0,46;$$

$$F_{sp}^v = 0,77; O_2 - F_{sp}^c = 0,43; F_{sp}^v = 0,74; F_2 - F_{sp}^c = 0,39, F_{sp}^v = 0,71$$

Отримані значення спектрофакторів дозволяють в певній мірі оцінити роль різних типів кореляцій, зокрема, внутріостовних і внутрівалентних, в зазначених молекулах.

Оскільки спектрофактор за своїм визначенням пов'язаний із залежністю ССП від енергії, неврахованої в наближенні ХФ (в цьому наближенні завжди:  $F_{sp} = 1$ ), то величина різниці  $F_{sp}$  от 1 вказує на відповідну роль різних кореляційних ефектів.

Зокрема, для зазначених молекул внесок внутріостовних кореляцій виявляється кілька більш істотним, ніж внутрівалентних, що підтверджується і в ab initio розрахунках (см. напр. [181]).

Для димарів благородних газів розраховані  $F_{sp}^n$  зовнішніх  $n\delta_g^2$  оболонок:

$$Ar_2^* - F_{sp}^4 = 0,58(R_e = 7.1a.e.); Kr_2^* - F_{sp}^7 = 0,37(7,6a.e.); Xe_2^* - F_{sp}^{10} = 0,26(8,2a.e.)$$

Аналіз отриманих даних вказує на наявність сильних кореляційних ефектів для цих молекул, ряд особливостей в перерізі фотоіонізації  $n\delta^2$  оболонок, зокрема, можливу колективізацію оболонок  $n\delta_g^2$ , наявність «тіньових» станів в молекулах, з якими відбувається сильне змішування і яким передається сила вихідного рівня ( $1 - F_{sp}$ ); відзначимо, що подібні ефекти добре відомі в теорії атомного фотоефекту, зокрема для атомів благородних газів (Ar та ін.) (див. [67]).

4.3.2 Результати розрахунку параметрів димарів лужного елемента  $K$  на основі теорії збурень з урахуванням релятивістських поправок і кореляції

У таблиці 4.7 наведені результати розрахунку величини енергії дисоціації  $D_e$  для деяких димерів лужних елементів, зокрема, димарів  $NaK, K_2, KCs$ . Наведені такі дані: a – експеримент; b – гаусів ПП і модельні хвильові функції; c – потенціал Геллмана і гаусові модельні хвильові функції; d – потенціал Геллмана і гайтлер-лондоновський анзац зі слетеровськими орбіталями; e – ХФ наближення; f – наші дані; g – модельний ПП і наближення конфігураційної взаємодії із застосуванням наближених натуральних орбіталей; h – звичайна версія методу функціонала густини.

Таблиця 4.7 - Значення енергії дисоціації (eV) для ряду лужних димарів  $K-Na, K, Cs$

КМ	a	b	c	d	e	f	G	H
$NaK$	0,63	0,90	0,15			0,62		
$K_2$	0,52	0,64	0,09	0,12	0,24	0,53	0,46	0,54
$KCs$						0,47		

Примітка: a – експеримент; b – гаусів ПП і модельні хвильові функції; c – потенціал Геллмана і гаусові модельні хвильові функції; d – потенціал Геллмана і гайтлер-лондоновський анзац зі слетеровськими орбіталями; e – ХФ наближення; f – справжня робота; g – модельний ПП і наближення конфігураційної взаємодії із застосуванням наближених натуральних орбіталей; h – метод функціонала густини.

Для порівняння наведені експериментальні дані, а також дані розрахунку на основі інших методів (див. [107,124,125,63]). На жаль, в літературі відсутні будь-які результати розрахунків внесків в енергію за рахунок тих чи інших кореляційних ефектів, а також відповідно релятивістських ефектів.

Зрозуміло, їх величини слід пов'язувати з конкретною схемою розрахунку, зокрема, велике значення тут має якість базису функцій нульового наближення.

В цілому, слід зазначити добру згоду наших розрахункових даних с експериментом, що, зрозуміло, є наслідком коректного урахування ключових обмінно-кореляційних ефектів кореляції, зокрема,

поляризаційної взаємодії зовнішніх часток через молекулярний остов і їх взаємного екранування. На закінчення, на наш погляд, має сенс звернути увагу на відповідні дані для молекули *KCs*.

#### **4.4 Застосування комбінованого методу функції Гріна і квазічастинкової TQP-DFT до опису коливальної структури фотоелектронних спектрів двохатомних молекул, молекулярних сталих**

Як молекулярних об'єктів вивчення для застосування нового комбінованого методу ми вибрали двохатомних молекули, перш за все,  $N_2$ , CO (а також деякі інші CH, HF).

Молекула азоту і оксиду вуглецю детально розглядалися і розраховувалися в досить великій кількості робіт. Для цих молекул є дуже докладні таблиці ХФ функцій [153,154], а також проведені детальні розрахунки В.І.П. (див. напр., [121-131,136,147,148,154-156,165-167,209,223]) як в одночастинкову наближенні ХФ, так і іншими, значно більш коректними методами, що включають в тому числі і урахування ефектів кореляції і реорганізації.

Слід нагадати, що молекула  $N_2$  є класичним прикладом, де навіть відома теорема Купманса дає вкрай неточні дані, що стосуються послідовності В.І.П. в фотоелектронному спектрі. Ми виконали розрахунки В.І.П. ряду молекул, використовуючи в якості стартової основи наші DFT дані.

При цьому в вирази (2.51), (2.88) - (2.90) для визначення шуканих величин підставлявся анзаців для QT\_DFT хвильових функцій відповідних орбіталей.

Аналізуючи відомі ХФ дані Cade *et al* (see, e.g. Ref.[17,21]) можна виявити, що урахування так званих реорганізаційних поправок покращує значення VIP у випадку станів  $\sigma_g$  and  $\sigma_u$ , тоді як для  $\pi$  VIP добре узгодження значень потенціалу іонізації на основі теореми Купманса та експериментального втрачаються.

У таблиці 4.8 наведені експериментальні значення VIP (а), одночастинні енергії ХФ (б), значення VIP, розраховане на основі теореми Купманса плюс реорганізаційна поправка (в), VIP, розрахований методом GF (d), комбіновані дані підходу GF-DFT.

Крім того, у таблиці 4.8 проведено порівняння з даними методу методом multi-configuration electron propagator (MCEP) та розширеною теорією на основі теореми Кумпанса (ЕКТ) (розширена ЕКТ теорія реалізована з використанням багатоконфігураційних самоузгоджених полів хвильових функцій з різними наборами базисних функцій (I -IV) [20], розрахованими з використанням програм GAMESS, HONDO та SIRIUS. Енергії іонізації ЕКТ для  $3\sigma_g$  та  $1\pi_u$  узгоджуються з даними MCEP [111, 147,148,166,167,209].

Таблиця 4.8 - Теоретичні та експериментальні VIP (в eV) для молекули азоту: експериментальні значення VIP (а), одночастинні енергії ХФ (б), значення VIP, розраховане на основі теореми Купманса (КТ) плюс реорганізаційна поправка (в), VIP, розрахований методом GF (d ), комбіновані дані підходу GF-DFT. (e)

	Exp	КТ $-\epsilon_k^b$	ЕКТ $-\epsilon_k^b$	GF $-\epsilon_k^b$	MCEP $-\epsilon_k^b$	GF+ Reorg.	GF- All corr	Наші дані
$3\sigma_g$	15.6	17.24	16.37; 16.13 16.84; 15.66	15.31	15.52	16.0	15.50	15.58
$1\pi_u$	16.98	16.73	16.73	16.80	17.24	15.7	16.83	16.97
$2\sigma_u$	18.78	21.13	21.13	19.01	18.56	19.9	18.59	18.77

Більш ретельний урахування багаточастинкових кореляційних ефектів в рамках цієї процедури призводить до поліпшення згоди розрахунку з експериментом.

Нижче ми представляємо результати оцінки спектроскопічних факторів для димерів благородних газів (зовнішніх оболонок  $no_g^2$ ):

$$Ar_2^* - F_{sp}^4 = 0,58 - (R_e = 7.1a.u.), Xe_2^* - F_{sp}^{10} = 0.26 - (R_e = 8.2a.u.).$$

Отримані значення спектроскопічних факторів дозволяють певною мірою оцінити роль різних типів кореляцій, зокрема внутрішньоядерних та інтравалентних. Оскільки спектроскопічний фактор за своїм визначенням пов'язаний із залежністю масового оператора квазічастинок від енергії, яка не врахована в наближенні ХФ ( $F = 1$ ), різниця  $F_{sp}$  від 1 вказує на відповідну роль різних кореляційних ефектів.

Аналіз даних вказує на наявність сильних кореляційних ефектів для досліджуваних молекул, низку особливостей у перерізі фотоіонізації оболонки  $n\delta^2$ , а саме на сильні колективні ефекти для оболонки, наявність «тіньових» станів. Слід звернути увагу, що всі ці особливості та ефекти добре відомі в теорії атомного фотоефекту, а саме для атомів благородного газу (Ar, Xe) (див., напр., [5,107,108]).

На закінчення представлена оптимізована версія гібридного підходу DFT-GF до обчислення енергії та спектральних параметрів атомних та молекулярних систем. Фермі-рідина квантизаційна теорія імплементавана у GF-RMBPT підхід.

Використання комбінованого підходу DFT-GF призводить до значного спрощення обчислювальної процедури та підвищення точності теоретичного прогнозування.

Слід зазначити, що розроблений підхід є універсальним і може застосовуватися до квантових систем іншої природи (див., напр., [85-102] та посилання там).

Аналіз показує, що внесок ефектів кореляції і реорганізації мають однаковий знак в разі іонізації електрона в стані  $\sigma$ ; в разі  $\pi$  іонізації шукані внески мають різні знаки і суттєво компенсують внесок один одного.

В цілому, аналіз представлених в таблиці 4.8 даних дозволяє зробити висновок, що результати, отримані на основі методу функцій Гріна з вкрай складною в обчислювальному відношенні оцінкою сум другого порядку ТВ і в рамках нашого комбінованого методу ФГ-TQP-DFT, виявляються досить близькі один до одного і, беручи до уваги істотне спрощення обчислювальної процедури в підході TQP-DFT, розвинена нами комбінована теорія виглядає краще з обчислювальної точки зору, залишаючись в той же час досить послідовною.

Слід зауважити, що обчислення сум виду (див. вирази (2.45) - (2.66)) традиційно відноситься до класу вкрай складних завдань квантової хімії молекулярної спектроскопії, оскільки формально підсумовування включає себе і високо лежачі стани, а також формально стану континууму. Як відомо, з трьох смуг в експериментальному низькоенергетичному спектрі молекули  $N_2$  тільки смуга  $I_{\pi_u}$  проявляє виражену коливальну структуру, причому знаючи константу  $\gamma$  можна визначити відповідну іонну частоту:

$$\hat{\omega}^2 = \omega^2 + 4\omega\hbar^{-1}\gamma \quad (4.1)$$

Раніше ми докладно представили теорію обчислення шуканої константи і при цьому підкреслювалося, наскільки складною і трудомісткою є процедура обчислення спектроскопічних сталих другого порядку, оскільки вся обчислювана схема й відповідно точність розрахунку є надзвичайно чутливою до обчислення величин типу сум другого порядку ТЗ. У наближенні малої зміни частоти в процесі іонізації, як вказувалося раніше, густина станів дуже зручно може бути апроксимована приблизно однопараметричним виразом типу Седербаум-Домські:

$$N_k(\epsilon) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-S} \frac{S^n}{n!} \delta(\epsilon - \epsilon_k + \Delta \epsilon_k + n \cdot \hbar \hat{\omega}), \quad (4.2)$$

$$S = g^2 (\hbar \omega)^{-2} \quad (4.3)$$

$$S^0 = (g^0)^2 (\hbar \omega)^{-2} \quad (4.4)$$

Представляється цікавим виконати оцінки в рамках нашого комбінованого підходу, а також далі порівняти з даними класичної теорії функцій Гріну, скажемо, у версії Селербаума та інших.

При цьому, авжеж внесення суттєвих змін до частот розподілу інтенсивності в фотоелектронна спектрі можна спробувати апроксимувати за допомогою введення ефективного параметра S.

У таблиці 4.9 представлені значення константи зв'язку g (в еВ) для молекули N<sub>2</sub> в різних наближеннях [147,148,166,167,209,223]: g<sup>0</sup> – значення константи g у чисто ХФ наближенні без урахування поправок на кореляцію і реорганізацію; g<sup>R</sup> – значення константи g з урахуванням тільки поправки на ефект реорганізації; g<sup>R+C(a)}</sup> та g<sup>R+C(b)}</sup> – значення константи g з урахуванням поправок на кореляцію і реорганізацію, отримані в рамках схеми методу ФГ Седербаум-Домські (a) і нашого комбінованого підходу ФГ-TQP-DFT (b; наші дані).

Таблиця 4.9 - Константа зв'язку g (в еВ) в різних наближеннях для молекули N<sub>2</sub>

Орбіталь	g <sup>0</sup>	g <sup>R</sup>	g <sup>R+C(a)}</sup>	g <sup>R+C(b)}</sup> Наст. p-ка
3 σ <sub>g</sub>	-0.095	-0.074	-0.0965	-0.0964
1 π <sub>u</sub>	-0.344	-0.334	-0.337	-0.3302
2 σ <sub>u</sub>	+0.268	+0.267	+0.177	+0.1635

Як видно з наведених даних найбільш суттєва зміна в зв'язку з урахуванням поправок на кореляцію і реорганізацію зазнає константа  $g$  для орбітали  $2\sigma_u$ . На рисунках 4.1 та 4.2 представлені експериментальний [167] і розрахований фотоелектронні спектри для молекули  $N_2$ ,  $CO$ .

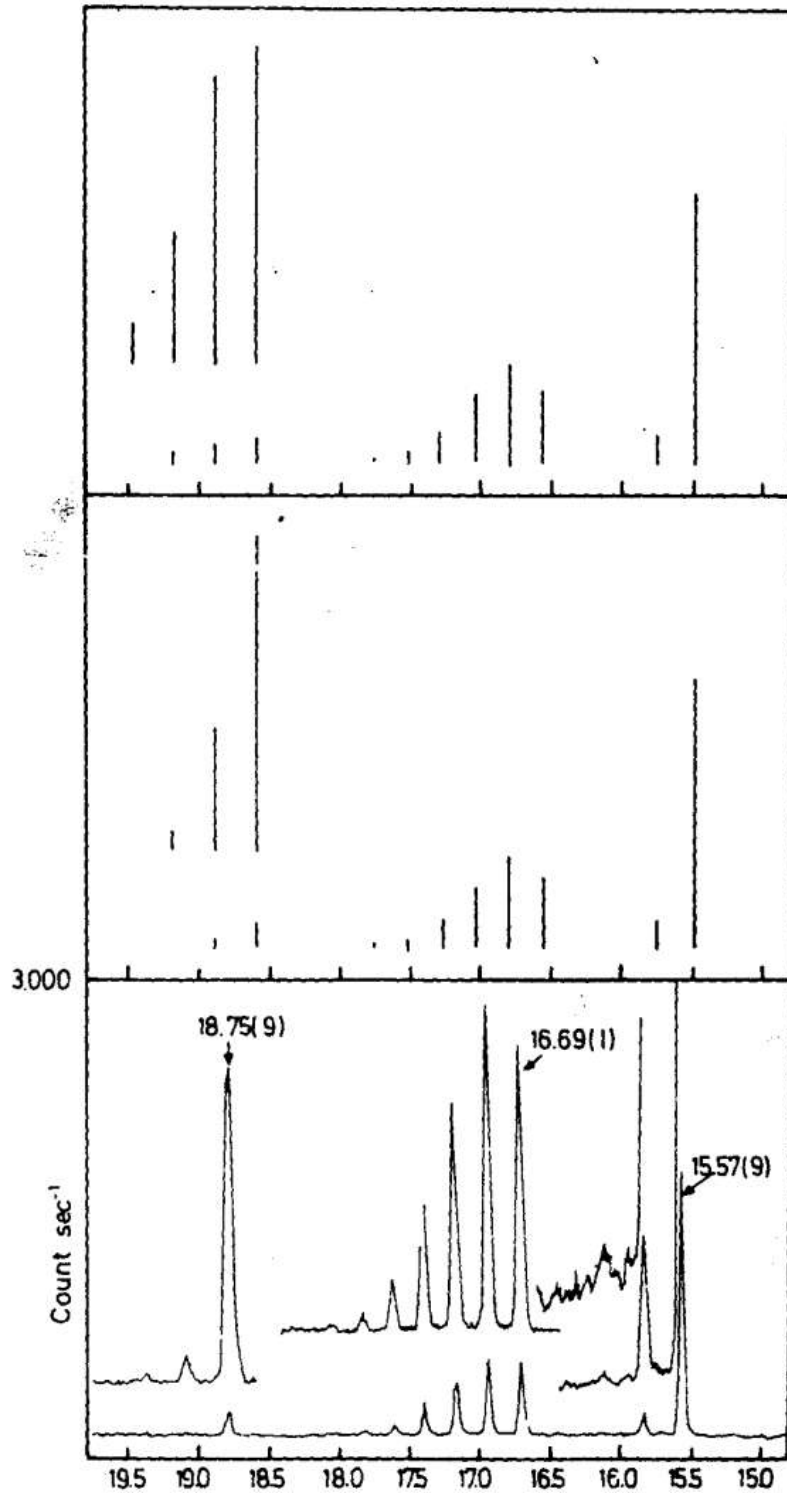


Рисунок - 4.1 Експериментальний і розрахований фотоелектронні спектри  $N_2$ . Верхній спектр розраховується з  $S^0$ ; середній спектр з  $S$  (див. текст)

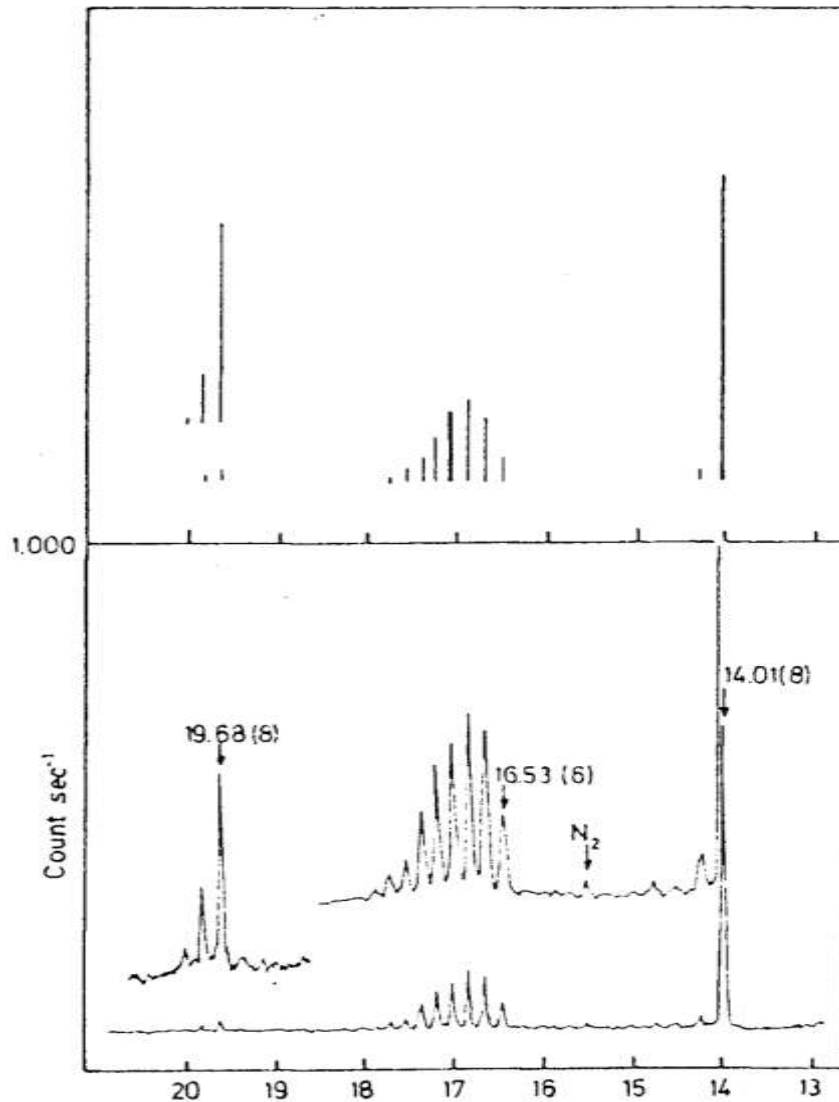


Рисунок - 4.2 Експериментальний [157] і розрахований фотоелектронні спектри CO. Верхній спектр розраховується з  $S^0$  за рівнянням (2.92) (див. текст)

Самий верхній спектр розрахований з використанням параметра  $S^0$  (тобто відповідно до (4.2),(4.4) константи  $S$  розрахована за значенням  $g^0$ ) і [147]. Середній спектр - розрахований нами спектр з величиною  $S$  згідно (4.3), при цьому наші дані знаходяться в дуже добрій згоді з даними розрахунку методом ФГ Седербаум-Домске (див. також табл.4.9). Аналіз показує, що урахування ефектів кореляції і реорганізації призводить до досить істотного поліпшення згоди теоретичного і експериментального фотоелектронних спектрів

Як інший приклад розглядається молекула CO. Експериментальний [167] і розрахований нами фотоелектронні спектри молекули CO показані на рис. 4.2 Знову можна бачити фізично цілком прийнятну згоду між



експериментом і теорією. Відзначимо, що і в цьому випадку наші дані знаходяться в дуже хорошому згоді з даними розрахунку методом ФГ Седербаум-Домські [147,148].

У таблиці 4.10 представлені експериментальні ( $S^{\text{експ}}$ ) [166,167] і теоретичні [147, 148, 166, 167, 209, 223, 231] ( $S^{\text{теор}}$ ) значення параметра  $S$ .

Таблиця 4.10 - Експериментальні ( $S^{\text{експ}}$ ) і розраховані ( $S^{\text{теор}}$ ) значення параметра  $S$  для різних молекул:  $S^0$ , - значення параметра без урахування поправок на кореляцію і реорганізацію;  $S^{(a)}$ ,  $S^{(b)}$  - значення константи з урахуванням поправок на кореляцію і реорганізацію, отримані методом ФГ Седербаум-Домські (a) і справжнього комбінованого підходу ФГ-TQP-DFT (b)

Молекула	Теорія	$S^{\text{теор}}$			$S^{\text{експ}}$		
		1	2	3	1	2	3
N <sub>2</sub>	$S^0$	0.105(3 $\sigma_g$ )	1.39(1 $\pi_u$ )	0.91(2 $\sigma_u$ )	0.108	1.25	0.283
	$S^{(a)}$	)	1.33	0.39			
	$S^{(b)}$	0.108 0.1082	1.2810	0.3386			
CO	$S^0$	0.043(5 $\sigma$ )	2.59(1 $\pi$ )	0.24(4 $\sigma$ )	0.04	2.30	0.27
	$S^{(a)}$	0.042	2.42	0.25			
	$S^{(b)}$	0.0418	2.3851	0.2573			
CH	$S^0$	0.22(1 $\pi$ )	0.105(3 $\sigma$ )	-	-	-	-
	$S^{(b)}$	0.2711	) 0.1134				
HF	$S^0$	0.126(1 $\pi$ )	1.90(3 $\sigma$ )	-	0.35	2.13	-
	$S^{(b)}$	0.1920	2.0534				

Надані значення параметра  $S$  для різних молекул:  $S^0$  – значення параметра без урахування поправок на кореляцію і реорганізацію;  $S^{(a)}$ ,  $S^{(b)}$  - значення константи з урахуванням поправок на кореляцію і реорганізацію, отримані в рамках схеми методу ФГ Седербаум-Домске (a) і справжнього комбінованого підходу ФГ-TQP-DFT (b). В таблиці 4.11 наведені результати обчислення спектроскопічних молекулярних сталих для молекули  $N_2$  ( $^1\Sigma_g^+$ ): Теорія – метод Хартрі-Фока HF, наша дані, та експеримент [21].

Слід зазначити, що аналогічна картина має місце і для молекул CH,

HF; при цьому, урахування поправок на кореляцію і реорганізацію призводить до поліпшення згоди теорії з експериментом для цих молекул (за винятком 1 $\pi$  орбіталі HF), також як і в випадку розглянутих вище молекул CO і N<sub>2</sub>.

Таблиця 4.11 - Результати обчислення спектроскопічних молекулярних сталих для молекули N<sub>2</sub> (<sup>1</sup> $\Sigma_g^+$ ): Теорія - результати Хартрі-Фока HF, наша дані, та експериментальні значення [21]

	HF	Наші дані	Experiment
E <sub>B</sub> (eV)	5.27	9.86	9.90
re(a <sub>0</sub> )	2.0134	2.064	2.0742
$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )	2729.6	2362	2358

В таблиці 4.11 наведені результати обчислення спектроскопічних молекулярних сталих для молекули CO (<sup>1</sup> $\Sigma_g^+$ ): Теорія - результати Хартрі-Фока, наша дані, та експериментальні значення [21].

Таблиця 4.12 - Результати обчислення спектроскопічних молекулярних сталих для молекули CO (<sup>1</sup> $\Sigma_g^+$ ): Теорія – метод ХФ= HF, наша дані, та експеримент [21]

	HF	Наші дані	Experiment
E <sub>B</sub> (eV)	7.89	11.1	11.242
re(a <sub>0</sub> )	2.081	2.128	2.132
$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )	2431	2364	2358.1

Аналіз показує, що урахування ефектів кореляції і реорганізації призводить до досить істотного поліпшення згоди теоретичних і експериментальних спектроскопічних молекулярних сталих.

#### 4.5 Результати розрахунку молекулярних постійних і спектроскопічних параметрів двоатомних димерів лужних атомів

Нижче ми наводимо деякі ілюстративні результати розрахунків енергетичних і спектральних характеристик деяких молекул димерів лужних металів АВ (А,В = Na, K, Rb, Cs), зокрема, енергетичних та спектральних параметрів, молекулярних сталих  $\omega_e$   $\omega_e x_e$   $\omega_e y_e$   $B_e$ ,  $\omega_e z_e$   $\alpha_e$   $\gamma_e$ , дипольних моментів, радіаційних ширин для цілої низки станів (напр., <sup>1</sup> $\Sigma_g^+$ , (1)<sup>1</sup> $\Pi_u$ (В), (2)<sup>1</sup> $\Sigma_g^+$  (1), (2)<sup>1</sup> $\Pi_u$ (С)) двоатомних молекул з атомами лужних елементів, зокрема, Na, Cs, Rb, Cs.

Дані тестових розрахунків (стовпець е) енергій станів і відповідних молекулярних констант для збуджених станів  $n^1\Sigma_g^+$  ( $n=4-8$ )  $\text{Na}_2$  перераховані в таблиці 4.13. Для порівняння в таблиці 4.13 також наведені розрахункові дані, засновані на інших теоретичних підходах, зокрема, метод *ab initio* РР з калібруванням по хвильовій функції НФ основного стану, метод емпіричного РР з урахуванням впливу поляризація ядра, заснована на потенціалі Далгарно, QP-DFT Релея-Шредінгера з наближенням "0" модельного потенціалу і QP-DFT з оптимізованим одноквастиновим поданням (f) (з робіт [10-17]).

Таблиця 4.13 - Спектроскопічні константи ридберговских станів.  $n^1\Sigma_g^+$  ( $n=4-6$ )  $\text{Na}_2$ : експериментальні (а) і теоретичні дані: б - Хартрі-Фока *ab initio* псевдопотенціал РР + поляризація скелета; с - емпірична поляризація сердечника РР +; d - ПП Релея-Шредінгера з нульовим наближенням МП; е - РТ з оптимізованими орбіталями; f - ця робота;  $T_e$  енергія збудження (in  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ );  $B_e$ ,  $\omega_e$  - постійні обертання і коливання (in  $\text{cm}^{-1}$ )

Стан		$4^1\Sigma_g^+$	$5^1\Sigma_g^+$	$6^1\Sigma_g^+$	$7^1\Sigma_g^+$	$8^1\Sigma_g^+$
$T_e$	a	283.26	317.72	325.62	349.40	350.96
	b	285	319	328	-	-
	c	286.1	319	327	347.8	350
	d	285	320	326	-	-
	e	283.1	317.6	325.5	-	-
	f	284	318	326	350	351
$B_e$	a	0.0899	0.1136	0.1059	0.1083	0,1109
	b	0.0838	0.107	0.101	-	-
	c	0.088	0.110	0.110	0.113	-
	d	0.093	0.109	0.107	-	-
	e	0.088	0.112	0.105	-	-
	f	0.90	0.113	0.106	0.109	0.111
$\omega_e$	a	108.74	109.41	123.67	114.77	-
	b	107	110	119	-	-
	c	105	113	123	119	-
	d	106	110	120	-	-
	e	108.3	109.2	123.4	-	-
	f	109	110	124	115	120
	g	108.9	109.7	123.8	114.9	119.8

Аналіз наведених даних та порівняння різних теоретичних значень дозволяє заключити, що по-перше, ефективно максимально прецизійне урахування обмінно-кореляційних ефектів типу поляризаційної взаємодії, та також екранування принципово важливий для значного поліпшення збіжності відповідних серій QP-DFT ТЗ, а також фізично розумного узгодження між теорією та експериментом. Це цілком відноситься до даних обчислень молекулярних сталих відповідно таких станів параметрів  $4^1\Sigma_g^+$   $5^1\Sigma_g^+$   $6^1\Sigma_g^+$   $7^1\Sigma_g^+$  молекули  $\text{Na}_2$ , а також дані, отримані в результаті розрахунків за іншими методиками з правильним урахуванням обмінно-кореляційних поправок і з використанням емпіричної інформації..

У таблиці 4.14 наведені значення молекулярних сталих ( $\text{cm}^{-1}$ ) для  $^1\Sigma_g^+$  стан  $\text{Rb}_2$  димер: (Exp.) - експериментальні дані; теорії: (a) - емпіричний метод підбору потенційних кривих; (b) - дані ТЗ з емпіричним МП нульового наближення Glushkov-Khetselius-Kvasikova,, (c) данні нашої QP-DFT ТЗ .

Таблиця 4.14 - Молекулярні константи ( $\text{cm}^{-1}$ ) для  $^1\Sigma_g^+$  стану молекули  $\text{Rb}_2$ : (Exp.) - експериментальні дані; теорії: (a) - емпіричний метод підбору кривих; b) - дані ТЗ з емпіричним МП нульового наближення Glushkov-Khetselius-Kvasikova,, (c) данні нашої QP-DFT ТЗ . - дані з нашої теорії

	(a)	(b)	(c)	Exp
$\omega_e$	31,4883	31,4884	31,4881	31,4880
$\omega_e x_e$	-0,1140(-1)	-0,1142(-1)	-0,1143(-1)	-0,1144(-1)
$\omega_e y_e$	-4,255(-4)	-4,263(-4)	-4,265(-4)	-4,269(-4)
$\omega_e z_e$	7,20(-7)	7,31(-7)	7,34(-7)	7,40(-7)
$B_e$	0,13433(-1)	0,13435(-1)	0,1342(-1)	0,13431(-1)
$\alpha_e$	-1,449(-6)	-1,468(-6)	-1,466(-6)	-1,485(-6)
$\gamma_e$	-4,136(-7)	-4,132(-7)	-4,128(-7)	-4,122(-7)

У таблиці 4.15 надані дані обчислень молекулярних сталих  $\omega_e$   $\omega_e x_e$   $\omega_e y_e$   $B_e$  ,  $\omega_e z_e$   $\alpha_e$   $\gamma_e$  for  $^1\Sigma_g^+$ , (1) $^1\Pi_u(B)$ , (2) $^1\Sigma_g^+$  (1), (2) $^1\Pi_u(C)$  стану двохатомних димерів рубідію і цезію плюс наявні в літературі експериментальні дані і результати розрахунків, отримані на основі альтернативних методів, таких як (a) емпіричний підхід Смирнова, (b) дані ТЗ з емпіричним МП нульового наближення Glushkov-Khetselius-Kvasikova, (c) данні нашої QP-DFT ТЗ [13-17].

Таблиця 4.15 - Молекулярні константи ( $\text{cm}^{-1}$ ) для  $(1)^1\Pi_u(\text{B})$  стан  $\text{Rb}_2$ ,  $\text{Cs}_2$  димери (Exp.) - експериментальні дані; Теорії: а) емпіричний підхід Смирнова, (b) дані ТЗ з емпіричним МП нульового наближення Glushkov-Khetselius-Kvasikova, (c) данні нашої QP-DFT ТЗ

$\text{Rb}_2$	$\text{Rb}_2\text{-Th.}$ (a), (b)	$\text{Rb}_2\text{-Th}$ (c)	$\text{Cs}_2\text{-Th.}$ (a), (b)	$\text{Cs}_2\text{-Th.}$ (c)	$\text{Rb}_2\text{-Exp}$
$\omega_e$	47.471	47.470	34.33	34.3298	47.470
$\omega_e x_e$	0.1431	0.1429	0.077	0.0768	0.1430
$\omega_e y_e$	- 8.351(- 7)	- 8.350(- 7)	- 8.03(-4)	- 8.028(-4)	-
$B_e$	0.196(- 1)	0.1958(- 1)	1.076(-2)	1.075(-2)	0.1952(- 1)
$\alpha_e$	1.02(- 4)	1.008(- 4)	8.02(-6)	8.018(-6)	1.00(- 4)
$D_e$	1.325(- 8)	1.324(- 8)	4.22(-9)	4.219(-9)	-
$H_e$	4.91(-16)	4.909(-16)	2.61(-16)	2.598(-16)	-

Зазначимо, що експериментальні дані були отримані за допомогою лазерної спектроскопії і методів з високою роздільною здатністю (див., наприклад, [3,13-17] і посилання в них). У таблиці 4.16 представлені дані наших обчислень молекулярних сталих (в  $\text{cm}^{-1}$ ) для низки збуджених станів, зокрема,  $(2)^1\Sigma_g^+$  (1),  $(2)^1\Pi_u(\text{C})$  станів, для молекули  $\text{Rb}_2$ . Варто зазначити, що  $\text{Rb}_2$  молекула дійсно належить до важких димерів лужних металів і також має досить високу густина енергетичних рівнів.

Таблиця 4.16 - Молекулярні константи ( $\text{cm}^{-1}$ ) для  $(2)^1\Sigma_g^+$  (1),  $(2)^1\Pi_u(\text{C})$  стану з  $\text{Rb}_2$  димер: дані нашої теорії

	$(2)^1\Sigma_g^+$	$(1)^1\Pi_g$	$(2)^1\Pi_u(\text{C})$
$\omega_e$	31.487	22.269	36.404
$\omega_e x_e$	- 0.113(- 1)	0.147	0.105
$\omega_e y_e$	- 4.255(- 4)	8.935(- 4)	1.781(- 6)
$\omega_e z_e$	7.23(- 7)	- 7.92(- 6)	-
$B_e$	0.133(- 1)	0.133(- 1)	0.182(- 1)
$\alpha_e$	- 1.454(- 6)	1.175(- 4)	0.623(- 4)
$\gamma_e$	- 4.135(- 7)	3.622(- 7)	- 6.878(- 7)
$D_e$	9.73(- 9)	1.999(- 8)	1.856(- 8)
$H_e$	1.32(- 14)	- 0.948(- 14)	1.538(- 14)

Далі в таблиці 4.17 наведені результати наших розрахунків набору молекулярних сталих  $\omega_e \omega_e x_e \omega_e y_e B_e, \omega_e z_e \alpha_e \gamma_e$  для  $X^1\Sigma^+$  молекули  $\text{KRb}$ , а

також для порівняння наявні в літературі експериментальні результати дані (Exp) і дані розрахунків на основі модельного емпіричного методу фітінгу потенціальних кривих енергії, запропонованому Смірновим (a1), методу зв'язаних кластерів (coupled cluster-CCSDT) Derevianko et al (a2), методу псевдопотенціалу з використанням гаусових базисів орбіталей Aumar-Dulieu (a3), b) - дані ТЗ з емпіричним МП нульового наближення Glushkov-Khetselius-Kvasikova,, (c) данні нашої QP-DFT ТЗ (з [147,148,154,183,184]).

Таблиця 4.17 - Молекулярні константи ( $\text{cm}^{-1}$ ) для  $^1\Sigma_g^+$  стану димеру KRb: (Exp.)- експериментальні дані; теорії: a1- емпіричний метод пофітінгу потенціальних кривих; a2- метод зв'язаних кластерів (coupled cluster-CCSDT); (a3) -метод псевдопотенціалу з використанням гаусових базисів орбіталей; b) - дані ТЗ з емпіричним МП нульового наближення Glushkov-Khetselius-Kvasikova, (c) данні нашої QP-DFT ТЗ

Метод Сталі	Th: a1	Th: a2	Th: a3	Th: b	Th: b	Exp
$\omega_e$	75,846	75.3	75.5	75,844	75,841	75,842
$\omega_e x_e$	0,230	0,20	0,20	0,230	0,228	0,230
$\omega_e y_e$	-3,7(-4)	-	-	-3,8(-4)	-3,9(-4)	-3,9(-4)
$\omega_e z_e$	-3,7(-6)	-	-	-3,5(-6)	-3,3(-6)	-3,1(-6)
$B_e$	0,0382	-	-	0,0382	0,03816	0,03813
$\alpha_e$	1,21(-4)	-	-	1,20(-4)	1,20(-4)	1,20(-4)
$\gamma_e$	-7,3(-7)	-	-	-7,3(-7)	-7,35(-7)	-7,4(-7)
$D_e$	3,85(-8) 3,86(-8) <sup>a</sup>	-	-	3,85(-8)	3,85(-8)	3,86(-8)
$H_e$	3,7(-14) 3,7(-14) <sup>b</sup>	-	-	3,7(-14)	3,7(-14)	3,7(-14)

Слід зазначити, що наші дані дуже добре корелюють з даними обчислень на основі ТЗ з емпіричним МП нульового наближення Glushkov-Khetselius-Kvasikova. Важлива особливість емпіричних моделей – урахування ефекту поляризації остова на основі параметризованого поляризаційного потенціалу з підгонкою під експериментальні значення поляризуємостей атомів. Це призводить до суттєвого покращення теорії з експериментом. Метод підгонки потенціальних кривих енергії та молекулярних сталей Смірнова є із самого початку напівемпіричним, що

пояснює відмінне узгодження теоретичних значень молекулярних сталих з експериментальними значеннями.

Також слід відзначити метод зв'язаних кластерів (coupled cluster-CCSDT) в аспекті досить коректного урахування обмінно-кореляційних ефектів.

В таблиці 4.18 ми приводимо результати нашої теорії для молекулярних сталих (в  $\text{cm}^{-1}$ ) для збудженого  $V^1\Pi$  стану молекули KRb: (b) - дані ТЗ з емпіричним МП нульового наближення Glushkov-Khetselius-Kvasikova,, (c) данні нашої QP-DFT ТЗ

Таблиця 4.18 - Молекулярні константи ( $\text{cm}^{-1}$ ) для  $V^1\Pi$  стану димеру KRb: (b) - дані ТЗ з емпіричним МП нульового наближення Glushkov-Khetselius-Kvasikova,, (c) данні нашої QP-DFT ТЗ

KRb	$V^1\Pi$ (b)	$V^1\Pi$ (c)
$\omega_e$	61,258	61,256
$\omega_e x_e$	0,2095	0,2089
$\omega_e y_e$	2,88(-3)	2,894(-3)
$\omega_e z_e$	-1,034(-4)	-1,032(-4)
$B_e$	0,03287	0,03268
$\alpha_e$	7,54(-5)	7,53(-5)
$\gamma_e$	-1,12(-5)	-1,126(-5)
$D_e$	3,75(-8)	3,746(-8)
$H_e$	5,5(-14)	5,501(-14)

З урахуванням аналізу даних таблиці 4.18 є аналогічним аналізу попередніх таблиць.

Емпіричні теорії в принципі забезпечують у деяких випадках добре узгодження з експериментом, але навряд чи можуть бути застосовані для складних молекул особливо за відсутності яких-небудь експериментальних даних. В той ж час наш підхід є суттєво неемпіричним і в цих ситуаціях може бути ефективно використаний. В аспекті ефективності методи одним з найбільш ефективних тестів для будь-якого методу може бути розрахунок відповідних дипольних моментів. Далі в таблиці 4.19 представлені дані розрахунків величин рівноважних відстаней, дипольних моментів, молекулярних констант ( $\text{cm}^{-1}$ ), у тому числі, гармонічної коливальної частоти ( $\omega_e$ ), ангармонічної поправки ( $\omega_e x_e$ ), для групи гетероядерних лужних молекул А, В (А, В=Na, К, Rb, Cs): (Exp.)-експериментальні дані; Теорії: A1- метод зв'язаних кластерів (coupled

cluster-CCSDT); A2 -метод псевдопотенціалу з використанням гаусових базисів орбіталей; В - дані ТЗ з емпіричним МП нульового наближення Glushkov-Khetselius-Kvasikova, С данні нашої QP-DFT ТЗ [62-65,183-186].

В таблиці 4.19 також представлені експериментальні значення рівноважних відстаней, дипольних моментів, молекулярних констант ( $\text{cm}^{-1}$ ), у тому числі, гармонічної коливальної частоти ( $\omega_e$ ), ангармонічної поправки ( $\omega_e\chi_e$ ), для вивчаємих молекул

Аналіз представлених даних показує, що у наші теоретичні дані і експериментальні дані знаходяться у досить доброго узгодженні, за виключенням декількох даних, зокрема, значення дипольного моменту для молекули КСs. Також слід зазначити, що наші дані дуже добре корелюють з даними обчислень на основі ТЗ з емпіричним МП нульового наближення Glushkov-Khetselius-Kvasikova. Вже підкреслювалось, що важлива особливість емпіричних моделей – урахування ефекту поляризації остова на основі параметризованого поляризаційного потенціалу з підгонкою під експериментальні значення поляризуємостей атомів.

Таблиця 4.19 - Експериментальні (Е) та Теоретичні дані: Рівноважні відстані, дипольні моменти, молекулярні константи ( $\text{cm}^{-1}$ ): гармонічна коливальна частота ( $\omega_e$ ), ангармонічна поправка ( $\omega_e\chi_e$ ) для групи гетероядерних лужних молекул А, В (А, В = Na, K, Rb, Cs): (Exp.)-експеримент; Теорії: А1- метод зв'язаних кластерів; А2 -метод псевдопотенціалу з використанням гаусових базисів орбіталей; В - дані ТЗ з емпіричним МП нульового наближення Glushkov-Khetselius-Kvasikova, С данні нашої QP-DFT ТЗ [62-65,183-186].

	A1 $R_e,$ $a_0$	A1 $\mu_e,$ D	A1 $\omega_e\chi_e,$ $\text{cm}^{-1}$	A1 $\omega_e, \text{cm}^{-1}$	A2 $R_e,$ $a_0$	A2 $\mu_e,$ D
NaK	6.62	2.68	0.2	122.4	6.50	2.76
NaRb	6.90	3.29	0.3	106.0	6.84	3.30
NaCs	7.30	4.53	0.3	97.8	7.2	4.61
KRb	7.70	0.65	0.2	75.3	7.64	0.62
KCs	8.11	1.90	0.2	67.8	8.01	1.90
RbCs	8.38	1.21	0.1	49.7	8.28	1.24
	В	В	В	В	А2	А2



Таблиця 4.19 - Продовження

	A1 $R_e,$ $a_0$	A1 $\mu_e,$ D	A1 $\omega_e \chi_e,$ $\text{cm}^{-1}$	A1 $\omega_e, \text{cm}^{-1}$	A2 $R_e,$ $a_0$	A2 $\mu_e,$ D
NaK	6.60	2.75	0,236	124.01	6.50	2.76
NaRb	6.87	3.26	0.335	106.88	6.84	3.30
NaCs	7.25	4.64	0,315	98,77	7.2	4.61
KRb	7.68	0.59	0.230	75,84	7.64	0.62
KCs	8.07	2.1	0.194	68.35	8.01	1.90
RbCs	8.29	1.25	0,121	50,1	8.28	1.24

	C $R_e, a_0$	C $\mu_e, D$	C $\omega_e \chi_e,$ $\text{cm}^{-1}$	C $\omega_e, \text{cm}^{-1}$	A2 $R_e, a_0$	A2 $\mu_e, D$
NaK	6.62	2.77	0,236	124.09	6.50	2.76
NaRb	6.88	3.15	0.358	106.92	6.84	3.30
NaCs	7.26	4.71	0,309	98,98	7.2	4.61
KRb	7.68	0.58	0.228	75,842	7.64	0.62
KCs	8.08	2.41	0.223	68.375	8.01	1.90
RbCs	8.27	1.28	0,174	50,09	8.28	1.24
NaK	6.61	2.76(10)		124.13	6.61	2.76(10)
NaRb	6.885	3.1(3)	0.3636	106.965	6.885	3.1(3)
NaCs	7.27	4.75(20)		99	7.27	4.75(20)
KRb	7.69	0.57(17)	0.230	75,842	7.69	0.57(17)
KCs	8.096	2.58(30)	0.193	68.394(3)	8.096	2.58(30)
RbCs	8.26	1.3(1)		50	8.26	1.3(1)

Це призводить до суттєвого покращення теорії з експериментом. Для KCs експериментальне значення дипольного моменту є 2.58(30), де у круглих скобках надана погрішність вимірювання, яка є достатньо великою. Така дуже велика погрішність авжеж стимулює додаткове експерименте вивчення вказаної молекули.

В таблиці 4.20 представлені дані наших розрахунків величин частот (в  $\text{cm}^{-1}$ ) коливальних переходів для  $3^3\Sigma_g^+$  стану молекули лужного цезію  $\text{Cs}_2$ , а також для порівняння відповідні експериментальні дані (дані Rydberg-Klein-Rees (RKR), отримані на основі процедури прямої підгонки

потенціалу під експеримент), а також значення, отримані на основі рішення рівняння Klein-Gordon з покращеним емпіричним Rosen-Morse (KGRM) потенціалом та Simons-Parr-Finlan (SPF) потенціалом, Kvasikova et al [21,130].

Таблиця 4.20 - Теоретичні дані частот коливальних переходів для  $3^3\Sigma_g^+$  стану  $\text{Cs}_2$  (в  $\text{cm}^{-1}$ ): експериментальні Rydberg-Klein-Rees (RKR) значення; Теорія: значення отримані на основі рішення рівняння Klein-Gordon з покращеним емпіричним Rosen-Morse (KGRM) потенціалом, Simons-Parr-Finlan (SPF) потенціалом, Kvasikova et al [21,130]

$v \rightarrow (v-1)$	Exp-RKR	DPF	KGRM	SPF	Our
1	28.7432	28.7282	28.7452	28.7445	28.7443
2	28.5977	28.5898	28.5985	28.5981	28.5979
3	28.4554	28.4529	28.4516	28.4528	28.4545
4	28.3164	28.3175	28.3047	28.3053	28.3121
5	28.1807	28.1836	28.1577	28.1824	28.1815
6	28.0481	28.0512	28.0106	28.0436	28.0453
7	27.9188	27.9201	27.8633	27.9098	27.9136
8	27.7927	27.7904	27.7160	27.7784	27.7881
9	27.6699	27.6618	27.5686	27.6535	27.6633
10	27.5503	27.5347	27.4210	27.5316	27.5492
1 1	27.4340	27.4085	27.2734	27.3992	27.4195
1 2	27.3209	27.2836	27.1256	27.2854	27.3152
1 3	-	-	-		27.1473
1 4	-	-	-		27.0142
1 5	-	-	-		26.8713

Запнимося докладніше на даних , отриманих в межах моделі Rydberg-Klein-Rees (RKR) з прямою підгонкою потенціалу під експеримент. Фактично, як вже вказувалося, RKR модель базується на використанні квазікласичного WKБ наближення першого порядку для обчислення поворотних точок для кожного коливального рівня.

Базова умова квантування (див., напр., [1]):

$$(v + \frac{1}{2})\pi = (\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar}) \int_{R_1(v)}^{R_2(v)} [E_{v,J} - U_J(R)]^{1/2} dR \quad (4.5)$$

де  $E$  – енергія коливального стану,  
 $U_J(R)$  - ефективний потенціал,  
 $R_1(v), R_2(v)$  - внутрішня та зовнішня поворотні точки відповідно.  
 Поворотні точки визначаються умовою:

$$E_{v,J} = U_J(R_1(v)) = U_J(R_2(v)) \quad (4.6)$$

Аналіз наведених в таблиці 4.20 результатів по частотам коливальних переходів для  $3^3\Sigma_g^+$  стану молекули  $\text{Cs}_2$  і порівняння з експериментальними RKR значеннями, і значеннями, отриманими на основі рішення рівняння Klein- Gordon з покращеним Rosen-Morse (KGRM) потенціалом та Simons-Parr-Finlan (SPF) потенціалом (дані Kvasikova et al) [21,130], показує, що по-перше, наші дані розумно узгоджуються з точними значеннями частот й лежать значно ближче до точних значень, ніж значення, отримані при використанні навіть покращеного напівемпіричного Rosen-Morse KGRM потенціалу, а також SPF потенціалу.

Крім того, поведений розрахунок таким чином продемонстрував ефективність нашого підходу до обчислення енергетичних, радіаційних та спектральних параметрів досить складних молекулярних систем.

В таблиці 4.21 наведені дані щодо дипольних моментів (в D), часу життя ( $\tau$ , с) в основному коливальному стані для групи гетероядерних лужних молекул А, В (А, В=Na, K, Rb, Cs): (Ехр.)- експериментальні дані; Теорії: А1- метод coupled cluster-CCSDT; В- дані нашої теорії [62-65]. Крім цього, також представлені відповідні оцінки, отримані на основі стандартного гармонічного наближення (А2), дані ТЗ з емпіричним МП нульового наближення Glushkov-Khetselius-Kvasikova (В), данні нашої QP-DFT ТЗ (С) [62-65,183-186].

Таблиця 4.21 - Дипольні моменти (в D), час життя ( $\tau$ , с) в основному коливальному стані для групи гетероядерних лужних молекул А, В (А, В=Na, K, Rb, Cs): (Ехр.)- експериментальні дані; Теорії: А1- метод

зв'язаних кластерів (coupled cluster-CCSDT); A2 –дані , отримані в гармонічному наближенні, B- дані нашої теорії, дані T3 з емпіричним МП нульового наближення Glushkov-Khetselius-Kvasikova (B), данні нашої QP-DFT T3 (C)

AB	A1 $\mu_e, D$	B $\mu_e, D$	C $\mu_e, D$	Lifetime A1	Lifetime A2	Lifetime B	Lifetime B
NaK	2.68	2.75	2.77	$1.3 \times 10^3$	-	$1.28 \times 10^3$	$1.27 \times 10^3$
NaRb	3.29	3.26	3.15	$1.1 \times 10^3$	$1.4 \times 10^3$	$1.15 \times 10^3$	$1.13 \times 10^3$
NaCs	4.53	4.64	4.71	$5.42 \times 10^2$	$6 \times 10^2$	$5.36 \times 10^2$	$5.34 \times 10^2$
KRb	0.65	0.60	0.58	$5.6 \times 10^4$	$1.3 \times 10^5$	$5.71 \times 10^4$	$5.68 \times 10^4$
KCs	1.90	2.1	2.41	$9.7 \times 10^3$	$1.2 \times 10^4$	$9.48 \times 10^3$	$9.45 \times 10^3$
RbCs	1.21	1.25	1.28	$7.3 \times 10^4$	$6.7 \times 10^4$	$7.23 \times 10^4$	$7.21 \times 10^4$

Аналіз представлених у таблицях даних доказує, що, по-перше, значення дипольного моменту для всіх вивчаємих молекул розраховані в межах нашої QP-DFT T3 в певній мірі краще узгоджуються з експериментальними даними навіть у порівнянні з такими потужними методами як метод зв'язаних кластерів і T3 з емпіричним МП нульового наближення Glushkov-Khetselius-Kvasikova. Що стосується часу життя  $\tau$  в основному коливальному стані для всіх вивчаємих молекул, дані отримані в межах стандартного гармонічного наближення досить суттєво відрізняються від значення  $\tau$ ; між даними T3 з емпіричним МП нульового наближення Glushkov-Khetselius-Kvasikova і данні нашої QP-DFT T3 має місце дуже добра кореляція, хоча перший метод є фактично емпіричним.

На рисунках 4.3-4.5 наведені результати обчислення кривих дипольного моменту низки молекул.

На рисунку 4.3 наведені результати обчислення кривої дипольного моменту молекули KRb в основному стані, причому на цьому рисунку також вказані експериментальне значення дипольного моменту молекул для рівноважної відстані (ромб), а також теоретичне значення (квадрат), отримане на основі методу зв'язаних кластерів (coupled cluster-CCSDT) Derevianko et al [148], (прямокутник) T3 з емпіричним МП нульового наближення Glushkov-Khetselius-Kvasikova і дані нашої QP-DFT T3

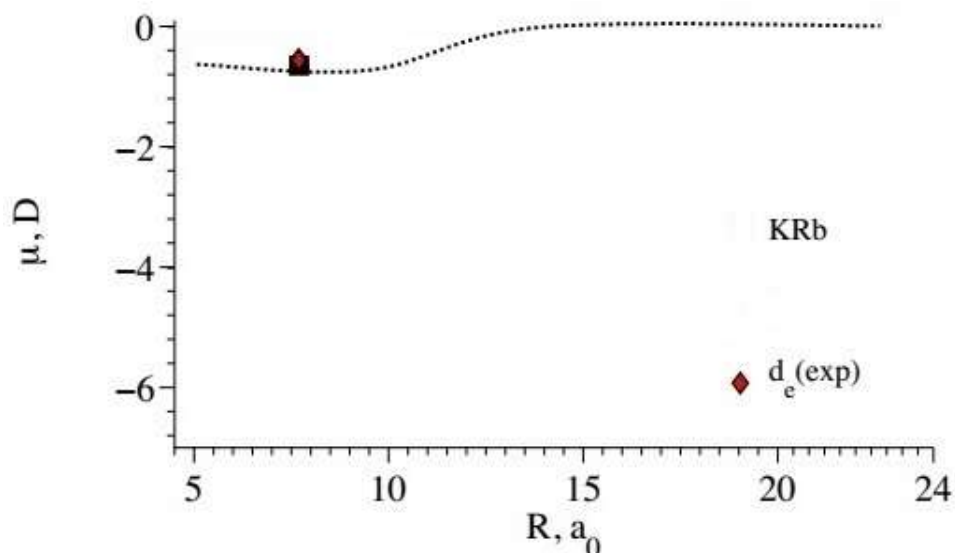


Рисунок 4.3 - Крива дипольного моменту молекули KRb в основному стані, обчислена в даній роботі, та експериментальне значення дипольного моменту для рівноважної відстані (ромб) і значення (квадрат), отримане на основі методу зв'язаних кластерів (coupled cluster-CCSDT) Derevianko et al, (прямокутник) дані ТЗ з емпіричним МП нульового наближення Glushkov-Khetselius-Kvasikova і дані нашої QP-DFT ТЗ [62-65]

Далі на рисунку 4.4 представлені результати обчислення кривої дипольного моменту молекули RbCs в основному стані, а також експериментальне значення дипольного моменту для рівноважної відстані (ромб); Теоретичні дані, отримані на основі методу coupled cluster-CCSDT (квадрати) Derevianko et al і релятивістського методу валентних зв'язків з конфігураційною взаємодією (кола) Kotochigova et al, (прямокутник) дані ТЗ з емпіричним МП нульового наближення Glushkov-Khetselius-Kvasikova і дані нашої QP-DFT ТЗ [62-65].

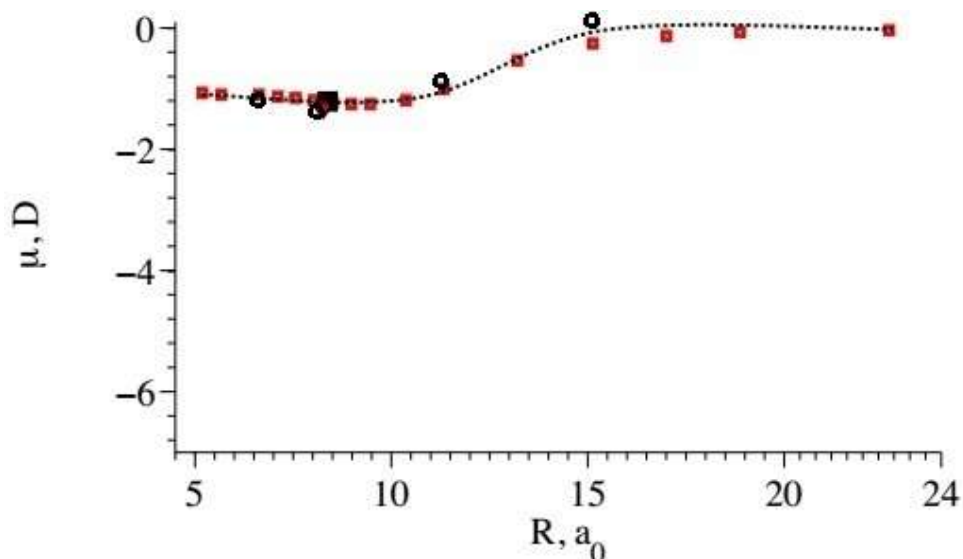


Рисунок 4.4 - Крива дипольного моменту молекули RbCs в основному стані, обчислена в даній роботі, а також експериментальне значення дипольного моменту для рівноважної відстані (ромб); теоретичні дані, отримані на основі методу coupled cluster-CCSDT (квадрати) Derevianko et al [і релятивістського методу валентних зв'язків Kotochigova et al та дані ТЗ з емпіричним МП нульового наближення Glushkov-Khetselius-Kvasikova і данні нашої QP-DFT ТЗ [62-65,183-186]

На рисунку 4.5 представлені результати обчислення кривої дипольного моменту молекули KCs в основному стані, а також теоретичне дані (квадрати), отримані на основі методу зв'язаних кластерів (coupled cluster-CCSDT) Derevianko et al [148], (прямокутник) дані ТЗ з емпіричним МП нульового наближення Glushkov-Khetselius-Kvasikova і дані нашої QP-DFT ТЗ.

Загальний висновок полягає у тому, що результати приведених теорій для кривих дипольного моменту молекули RbCs в околі рівноважної дістані и дають приблизно ці ж самі результати, які, до речі, відмінно е узгоджуються з експериментальним даними для дипольного моменту молекули RbCs для рівноважній відстані. Ситуація критично змінюється із зростанням дістані між ядрами в молекулі, оскільки з'являються певні відмінності. Дані дані ТЗ з емпіричним МП нульового наближення Glushkov-Khetselius-Kvasikova і данні нашої QP-DFT ТЗ йдуть вище відповідних даних методу coupled cluster-CCSDT, й нижче кривої крива дипольного моменту, розрахованої методом валентних зв'язків з конфігураційною взаємодією.

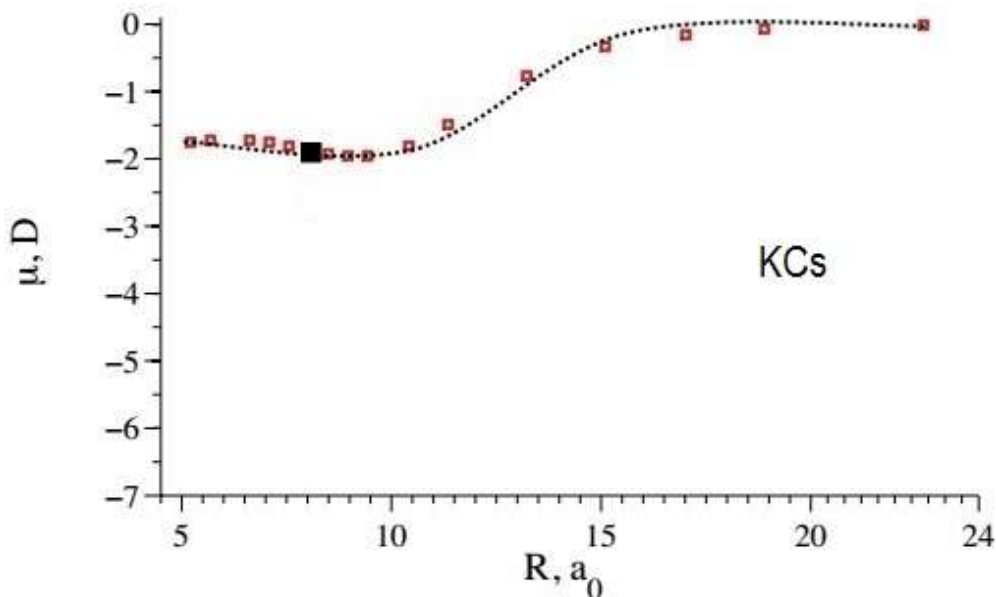


Рисунок 4.5 - Крива дипольного моменту молекули KCs в основному стані, обчислена в даній роботі, і теоретичне дані (квадрати), отримане на основі методу зв'язаних кластерів (coupled cluster-CCSDT) Derevianko et al, (прямокутник) дані ТЗ з емпіричним МП нульового наближення Glushkov-Khetselius-Kvasikova і дані нашої QP-DFT ТЗ

Наші дані цілком задовільно узгоджуються як з малочисельними експериментальними даними, так й результатами альтернативного обчислення в межах ТЗ з емпіричним МП нульового наближення Glushkov-Khetselius-Kvasikova (практичне повне співпадіння), а також корелюють з даними методу зв'язаних кластерів Derevianko et al.

#### 4.6 Розрахунок спектроскопічних параметрів молекули $AgH$ з урахуванням релятивістських поправок

У таблиці 4.22 представлені результати розрахунку  $D_e$ ,  $R_e$  для молекули  $AgH$ , отримані в нашій роботі (колонка F), а також для порівняння на основі інших методів (див. [110]): нерелятивістський метод ХФ з гаусовим і слетеровськими базисами (колонки B1, B2), методом ХФ з урахуванням РП по ТЗ в наближенні Кована- Гріффіна (C), методом ДФ (D) [110]; (A) -експеримент [125].

Аналіз даних показує, що не врахування кореляційних поправок і застосування недостатньо оптимізованих базисів орбіталей, природно, не

може забезпечити мінімально прийнятну згоду розрахункових і експериментальних даних (колонки B1, B2, C, D).

Таблиця 4.22 - Значення спектроскопічних параметрів молекули AgH (див. текст)

Параметри	A	B1	B2	C	D	F
$D_e$ , eV	2,28	0,98	1,23	1,07	1,31	2,21
$R_e$ , Å	1,62	1,76	1,77	1,69	1,70	1,65

На відміну від цих обчислень, в нашому розрахунку ефекти кореляції враховані досить точно в рамках ТЗ, що і забезпечило значно кращу згоду з експериментом. З іншого боку, найважливішою метою розрахунку була оцінка внесків до енергії, обумовлених релятивістськими поправками В цьому аспекті дані [110] (колонки C і D) представляють значно більший інтерес. У табл. 4.22 представлені внеску релятивістських ефектів до: поправки Дарвіна ( $\Delta E_1$ ), РМС ( $\Delta E_2$ ) і сумарною ( $\Delta E$ ) при різних  $R_e$ , розраховані в даній роботі і роботі Мартіна [110].

Таблиця 4.22 - Залежність внеску релятивістських ефектів до енергії (в атомн. од.) від меж ядерної відстані (в  $a_B$ ) для AgH:  $\Delta E_1$  – РП Дарвіна;  $\Delta E_2$  – РМС;  $\Delta E$  сумарна РП

$R$	Дані Мартіна $\Delta E_1$ – $\Delta E_2$ – $\Delta E$	Наші дані $\Delta E_1$ – $\Delta E_2$ – $\Delta E$
2,9	270,5475 378,9940 108,4465	270,5497 378,9973 108,4476
3,1	270,5437 378,9879 108,4442	270,5463 378,9911 108,4448
3,3	270,5408 378,9817 108,4409	270,5431 378,9848 108,4417
3,5	270,5379 378,9771 108,4392	270,5404 378,9802 108,4398

Обидва розрахунки дають фізично розумні результати: поправка Дарвіна позитивна, поправка за рахунок РМС – негативна. Оскільки базис орбіталей, генерований в нульовому наближенні ТЗ [120-122] є більш оптимальним, ніж базис гаусових функцій [110], наші результати представляються більш точними. Отже, розвинений нами метод може ефективно використовувати в розрахунках молекул і іонів з урахуванням РП, зрозуміло, якщо атоми, що входять до їх складу, не належать до типу



надважких. В іншому випадку необхідна розробка методу, що стартує з рівняння Дірака.

#### 4.7 Висновки до розділу 4

На закінчення підрозділу має сенс відзначити, що як показали проведені обчислення різноманітних енергетичних та спектральних параметрів двоатомних молекул, молекулярних сталей, спектроскопічних факторів розвинутий в роботі підхід до обчислення кривих потенційної енергії, молекулярних констант і т.ін., який заснований на формально точному QP-DFT багатьох тіл з неемпіричним модельним нульовим наближенням потенціалу і коректним урахуванням складних багаточастинкових обмінно-кореляційних ефектів як ефекти QP-DFT другого і більш високих порядків, є досить ефективним й потужним підходом.

Отримані результати фізично обґрунтовані як наявними експериментальними даними, так і результатами точних розрахунків, заснованих на альтернативних, зокрема, емпіричних підходах. Показано, що найважливішим моментом теорії є використання оптимізованого базису хвильових функцій електронів, що генерується в нульовому наближенні ПТ, з виконанням принципу калібрувальної інваріантності при обчисленні залежних від густини молекулярних характеристик, а також точним урахуванням складних обмінно-кореляційних ефектів, включаючи поляризаційну взаємодію квазічастинок і їх взаємне екранування

Основні результати і висновки даного розділу зводяться до наступного:

1. Новий теоретичний підхід до розрахунку електронної структури, застосований для обчислення енергетичних та спектральних параметрів для ряду атомних систем (з метою перевірки якості базису орбіталей, ефективності нових схем врахування обмінно-кореляційних поправок), зокрема, сили осциляторів для переходів  $3s-3p$ ,  $3p-3d$  в Na-подібних атомних іонах SVI, CIVII, редукованих дипольних матричних елементах для атомів лужних елементів, спектроскопічних факторів  $F^*$  для зовнішніх оболонки деяких атомів, зокрема, Ar, Xe, Ra тощо і наведено, що отримані результати мають точність не гірше точності найбільш потужних багаточастинкових версій теорії збурень в теорії атомних систем;

2. На основі нового комбінованого підходу функцій Гріну та квазічастинкової версії DFT та теорії збурень проведені обчислення енергій зв'язку, і рівноважних відстаней, спектроскопічні фактори остовних ( $F_{sp}^c$ ) і валентних оболонок ( $F_{sp}^v$ ) для молекул  $C_2, N_2, O_2, F_2$ , а також димерів інертних газів Ar, Kr, Xe.

3. Поведено докладне порівняння з іншими версіями методу DFT, зокрема, стандартних варіантів ДВ- $X_\alpha$ , ДВ- $X_\alpha$  (ПС), МТО і наведено, що внески як більш вагомих внутрішньоостовних кореляцій, так і внутрішньовалентних є надто важливими для досягнення адекватного ступеня опису параметрів молекул; також аналіз отриманих даних вказує на наявність сильних кореляційних ефектів для важких молекул, зокрема, можливу колективізацію оболонок  $n\delta^2_g$ , наявність «тіньових» станів в молекулах, з якими відбувається сильне зміщення і яким передається сила вихідного рівня, «частина спектрофактору» ( $1 - F_{sp}$ );

4. На основі нового комбінованого підходу функцій Гріну та квазічастинкової версії DFT проведені обчислення вертикальних потенціалів іонізації, констант зв'язку та коливальної структури фотоелектронних спектрів ряду молекулярних систем, зокрема, двохатомних молекул  $N_2, CO, CH, HF$  тощо.

5. Проведено докладне порівняння деяких наявних даних з даними стандартних теорій типу Хартрі-Фока, методу multi-configuration electron propagator (MCEP) та розширеною теорією на основі теореми Koopmans' (ЕКТ) з використанням багатоконфігураційних self-consistent field хвильових функцій з різними наборами базисних функцій; показано, що послідовне максимально прецизійне врахування обмінно-кореляційних ефектів, ефектів реорганізації в рамках комбінованої теорії призводить до досить істотного поліпшення згоди теоретичних та експериментальних даних як по потенціалам іонізації, так й фотоелектронним спектрам взагалі.

6. На основі нового комбінованого підходу функцій Гріну та квазічастинкової версії DFT та теорії збурень проведені обчислення енергетичних та спектральних параметрів, молекулярних сталих  $\omega_e, \omega_e x_e, \omega_e y_e, B_e, \alpha_e, \gamma_e$ , дипольних моментів, радіаційних ширин для цілої низки станів (напр.,  $^1\Sigma_g^+$ ,  $(1)^1\Pi_u(B)$ ,  $(2)^1\Sigma_g^+$  (1),  $(2)^1\Pi_u(C)$ ) двоатомних молекул з атомами лужних елементів, зокрема, Na, Cs, Rb, Cs а також релятивістських поправок для молекули AgH і проведено докладне порівняння деяких наявних даних з даними стандартних теорій типу

Хартрі-Фока з урахуванням взаємодії конфігурацій, методу зв'язаних кластерів, методу валентних зв'язків, т.і.;

7. Показано, що послідовне максимально прецизійне врахування обмінно-кореляційних ефектів, ефектів реорганізації в рамках комбінованої теорії призводить до досить істотного поліпшення згоди теоретичних та експериментальних даних щодо енергетичних та спектральних параметрів, молекулярних сталих  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $\omega_e y_e$ ,  $B_e$ ,  $\omega_e z_e$ ,  $\alpha_e$ ,  $\gamma_e$ , дипольних моментів, радіаційних ширин; частина даних отримана в роботі вперше.

Основні наукові результати, викладені в даному розділі, опубліковано в роботах: [261-263, 270, 271-274, 275, 278-280].

**РОЗДІЛ V**  
**ЛАЗЕРНА ЕЛЕКТРОН - $\gamma$ - ЯДЕРНА СПЕКТРОСКОПІЯ**  
**ДВОХАТОМНИХ ТА БАГАТОАТОМНИХ МОЛЕКУЛ:**  
**КВАЗІЧАСТИНКОВА ТЕОРІЯ ФУНКЦІОНАЛУ ГУСТИНИ ДЛЯ**  
**ОПИСУ КООПЕРАТИВНИХ ЕЛЕКТРОН - $\gamma$ - КОЛИВАЛЬНО-**  
**РОТАЦІЙНИХ ЯДЕРНИХ ПЕРЕХОДІВ**

**5.1 Вступні зауваження. Оптика та спектроскопія кооперативних процесів**

5.1.1 Вступні зауваження

В даному розділі ми викладемо новий \*\*\* послідовний, квантово-механічний підхід [201,203,209,223,231], а також [292,254-256,258,272-275, 277,282, 283, 293, 301,303,327,328]) до опису кооперативних електрон  $\gamma$ - ядерних процесів, обумовлених зміною електронно-коливально - ротаційного стану молекули при взаємодії з полем лазерного (газерного) випромінювання, тобто випромінюванні або поглинанні  $\gamma$ - кванта ядром молекули. Шуканий підхід, перш за все, з першими, піонерськими роботами, зокрема, Летохова-Міногіна-Іванова та ін. [73-76,5] становить основу нового, на наш погляд, напрямки в теоретичній спектроскопії молекул - лазерної електрон- $\gamma$ - ядерної спектроскопії молекул.

Викладений в даному розділі підхід фактично узагальнює відомі моделі Летохова-Іванова-Міногіна [74,75]) і базується на використанні методу функціонала густини Кона-Кема [140] в наближенні локальної густини (альтернативний підхід для двохатомних молекул - наближення модельного потенціалу Dunham) в описі електронної структури молекулярних систем [3, 165, 156, 209,223,231].

В рамках нового підходу виконаний розрахунок спектра гамма випромінювання і поглинання ядра  $^{127}\text{I}$  ( енергія  $E_{\gamma}^{(0)}= 203$  кеВ ), пов'язаного в молекулі  $\text{H}^{127}\text{I}$  та ймовірностей коливально- ротаційно- ядерних переходів при гамма-випромінюванні і поглинанні ядра  $^{188}\text{Os}$  (  $E_{\gamma}^{(0)}= 155$  кеВ) в молекулі  $\text{OsO}_4$  та при гамма випромінюванні поглинанні ядра  $^{191}\text{Ir}$  (  $E_{\gamma}^{(0)}= 82$  кеВ) в молекулі  $\text{IrO}_4$ . Найбільш інтенсивними є компоненти  $\gamma$ - спектра, зумовлені зміною коливально- ротаційного стану молекули.

### 5.1.2 Фізика кооперативних електрон гамма ядерних процесів в молекулярних системах. огляд найпростіших теоретичних моделей

Відзначимо відразу ж, що розглядаються нами кооперативні електрон гамма ядерні процеси в молекулах в певному сенсі виявляються спорідненими таким відомим ефектам як ефект Мессбауера, Сциларда - Чалмерса, проте, теорія їх опису має відмінні риси. (Див., Напр., [3, 5, 9, 72-77, 107, 201, 203, 209, 223, 231]).

Загальновідомо, що при випромінюванні або поглинанні  $\gamma$ - квантів ядрами атомно-молекулярними системами кінематична віддача, одержувана ядром, призводить до зміни внутрішнього стану атома або молекули.

Зокрема, відомий молекулярний ефект Сциларда - Чалмерса (L.Szilard, TA Chalmers. Nature, London.-1934.-Vol.134.-P.462) полягає в тому, що при випромінюванні - квантів з великою енергією віддача може викликати дисоціацію молекули.

Відкритий в 1957 р. ефект Мессбауера (Mössbauer effect [72]; Нобелівська премія з фізики 1961р., присуджена Rudolf Mössbauer спільно з Robert Hofstadter's за виявлення ефекту Мессбауера і дослідження на електронну розсіювання на атомних ядрах) описує резонансне випромінювання і поглинання гамма променів атомним ядром атома в твердому тілі ( конденсованому середовищі).

Цікаво відзначити, що випромінювання і поглинання рентгенівських променів в газах спостерігалось раніше і природно передбачалося, що подібний ефект може мати місце і для гамма променів, які випромінюються в результаті ядерних переходів на відміну від рентгенівських квантів, що виникають при електронних переходах.

При цьому численні спроби виявлення гамма променів в газах виявлялися невдалими внаслідок порушення резонансність (ефект Доплера приводив до розширення спектра гамма-променів). Месбауера виявив свій ефект, вивчаючи ширини збуджених ядерних рівнів в ядрі іридію і попутно вирішуючи питання про можливість спостереження гамма резонансів в твердому тілі без участі ефекту віддачі.

До відкриття лазерів не могло бути й мови про надійне експериментальному вивченні шуканого ефекту.

З фізичної точки зору, при випромінюванні або поглинанні  $\gamma$  - кванта ядром в молекулі природно має місце зміна коливального (коливально-ротаційного) стану молекули [72-77,3,5,9,107,201,203, 209,223,231]. В результаті таких коливально-ротаційно-ядерних переходів ядра в молекулі ядерна лінія  $\gamma$  - випромінювання (поглинання) набуває складну структуру.

На рис.5.1 представлені ієрархія енергетичних рівнів молекули і квантових переходів між ними. Якщо розглядати молекулярну систему атом як єдину квантову систему "ядра + електронні оболонки", то, ядерні будуть мати структуру, обумовлену зміною квантового стану електронному оболонки при квантових ядерних переходах, наприклад при  $\gamma$  - переходах [72]

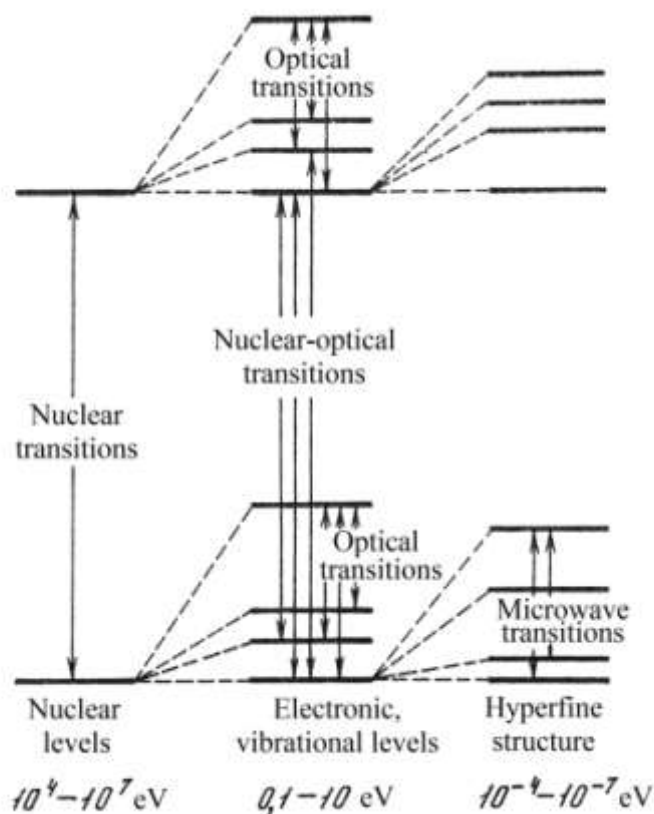


Рисунок 5.1 - Якісна діаграма ,яка дає картину співвідношень квантових переходів в спектрах молекулярної системи (з книги [261])

Зокрема, близько шуканих  $\gamma$ - ліній вільного ядра виникає система супутників, віддалених від основної гамма лінії на відстані, які в сенсі енергетики відповідають відповідних змін внутрішньої енергії молекули.

Зрозуміло, і інтенсивність випромінювання шуканих супутників визначається можливостями відповідних коливально-ротаційно- ядерних

переходів. При цьому найважливішу роль відіграє використання методів лазерної спектроскопії, коли за рахунок збудження лазерним випромінюванням рівнів молекули виявляється можливим зміна структури коливально- ядерних або ротаційно- ядерних переходів в молекулі [73-75].

Цікаво, що ще більші перспективи відкриваються при постановці подібних досліджень в спектроскопії складних, багатоатомних, в т.ч., біологічних молекул (включаючи також молекули ферментів і т.д.) (див. [3], а також [206,223,267,166]).

Як зазначено, наприклад, в роботах [73-77], в принципі виявляється можливим спостереження кооперативних ефектів з використанням лазерного випромінювання в разі газу низького тиску з неоднорідне розширеної лінією поглинання на електронному або коливальному переході, включаючи можливість зміни форми доплерівського розширених  $\gamma$ - ліній випромінювання (поглинання). Очевидно, це відкриває нову принципову можливість гамма спектроскопії ядер в газовому середовищі без доплерівського розширення.

Звичайно ж, тут також слід згадати піонерські роботи в цьому напрямку, зрозуміло, А.Б. Мігдала (класична задача про зіткнення нейтрона з атомом; див.

Огляд розділі 3 і монографіях [3,107]), на рівні простої моделі вирішення завдання про зміну ротаційного станів двоатомних молекули за рахунок ефекту віддачі Підгорецьким і Ройзенем (Об'єднаний інститут ядерних досліджень ОІЯД, Дубна), оцінки спектра коливально- ядерних  $\gamma$ - переходів ядра в двоатомних і багатоатомних молекулі з ядром в центрі симетрії в рамках простого наближення гармонійного осцилятора Letokhov-Ivanov-Minogin (ISAN), а також в моделі Glushkov-Khetselius et al [5,9,107,108].

Підкреслимо, що розвиток послідовної квантової теорії не може ґрунтуватися на простих модельних уявленнях, розвинених в згаданих роботах Мігдала, Підгорецького-Ройз, Сциларда - Чалмерс, і, природно, має базуватися на адекватному квантово-механічному формалізмі, включаючи сучасні квантово-хімічні розрахунки електронної структури молекулярних систем, включаючи останні вдосконалені версії, детально викладені в [193,195-198,201]).

Перейдемо далі до викладу нашої послідовної квантово-механічної теорії ефектів зміни електронно коливально-обертального стану двухатомной (багатоатомної) молекули при випусценні або поглинанні  $\gamma$ -

кванта ядром системи. Було розвинуто новий кількісно послідовний, квантово-механічний підхід в спектроскопії кооперативних електрон- $\gamma$ -коливально-ротаційно-ядерних переходів в спектрах двоатомних та багатоатомних молекул, обумовлених зміною коливального (в загальному випадку, електронно-коливально-ротаційного) стану молекулярної системи при випромінюванні (поглинанні) гамма-кванта ядром, включаючи актуальний в даний час клас проблем, пов'язаних із зовнішнім впливом поля лазерного (разерного, гразерного) випромінювання. Ключовий елемент нового підходу – це використання методу QP-DFT ТЗ.

## **5.2 Квантова теорія випромінювання або поглинання $\gamma$ – кванта ядром молекули. Квазічастинкова теорія функціонала густини і ТЗ з нульовим наближенням функціоналу густини**

### 5.2.1 Квантово-механічна теорія для двоатомних молекул

Слід зазначати, що при побудові підходу варто користуватися стандартними методами квантової механіки молекул, зокрема, золотим правилом Фермі. При цьому новизна та ефективність теорії буде визначатися ефективністю та коректністю використовуємих методів опису електронно-коливально-ротаційної структури спектрів молекули.

Тому діла можна слідувати стандартним положенням квантової теорії молекул й зокрема, піонерським роботам Letokhov-Ivanov-Minogin (ISAN) Для визначеності вважається, що  $\gamma$ -квант взаємодіє з ядром 1 двоатомних молекули, що складається з ядер 1 і 2, і позначимо через  $r_n$  координати нуклонів ядра 1 в системі центру мас (ЦМ) молекули, - координати нуклонів в системі ЦМ ядра 1,  $r_e$  - координати електронів в системі ЦМ молекули і через  $R_1$  і  $R_2$  - координати ЦМ ядер 1 і 2 щодо ЦМ молекули.

Далі, як завжди, нехай  $\psi(r_n)$  - хвильова функція системи нуклонів ядра 1. В адіабатичному наближенні природно записати хвильову функцію двохатомних молекули у вигляді:

$$\psi(r_e) \psi(R_1, R_2),$$



де  $\psi(r_e)$  - хвильова функція електронів,  $\psi(R_1, R_2)$  - хвильова функція ядер.

Тоді гамільтоніан взаємодії  $\gamma$ - випромінювання з системою нуклонів ядра 1 зручно виразити через координати нуклонів  $r_n'$  в системі ЦМ ядра 1, тобто

$$H(r_n) = H(r_n') \exp(-ik_\gamma R_1), \quad (5.1)$$

де  $k_\gamma$  - хвильовий вектор  $\gamma$ - кванта.

Далі згідно зі стандартним квантово-механічному поданням, матричний елемент переходу з початкового стану а в кінцеве b може бути представлений в першому порядку квантово-механічної ТВ у вигляді добутку двох матричних елементів, один з яких відповідає зміні внутрішнього стану ядра, а інший - зміни внутрішнього стану молекули:

$$\left\langle \psi_b^*(r_n') \left| H(r_n') \right| \psi_a(r_n') \right\rangle \cdot \left\langle \psi_b^*(r_e) \psi_b^*(R_1, R_2) \left| e^{-ik_\gamma R_1} \right| \psi_a(r_e) \psi_a(R_1, R_2) \right\rangle. \quad (5.2)$$

В (5.2) перший множник визначається  $\gamma$ - переходом ядра, а другий - матричним елементом переходу молекули з початкового стану а в кінцеве b:

$$M_{ba} = \left\langle \psi_b^*(r_e) \left| \psi_a(r_e) \right\rangle \cdot \left\langle \psi_b^*(R_1, R_2) \left| e^{-ik_\gamma R_1} \right| \psi_a(R_1, R_2) \right\rangle. \quad (5.3)$$

Вираз (5.3) є звичайним квантово-механічним визначенням матричного елемента для обчислення ймовірностей зміни внутрішнього стану молекули при випромінюванні або поглинанні  $\gamma$ - кванта ядром молекули і визначає амплітуди відповідних  $\gamma$ - супутників.

Використовуючи закони збереження енергії і імпульсу, можна дати енергетичні оцінки енергій  $E_\gamma$  випущеного або поглиненого  $\gamma$  - кванта в двохатомній молекулі (див., Напр., [75]):

$$\pm E_\gamma + E_a + 1/2 M v_0^2 = \pm E_\gamma^{(0)} + E_b + 1/2 M v^2 \quad (5.4)$$

$$Mv_0 \pm \hbar k_\gamma = Mv, \quad (5.5)$$

де  $M$  - маса молекули,

$v_0$  та  $v$  - швидкість молекули до і після взаємодії ядра з  $\gamma$  - квантом,  $k_\gamma$  - хвильовий вектор  $\gamma$  - кванта,

$E_a$  та  $E_b$  - внутрішня енергія молекули до і після взаємодії,

$E_\gamma^{(0)}$  - енергія ядерного переходу; верхній і нижній знаки тут і далі ставляться відповідно до поглинання і випромінювання  $\gamma$  - квантів.

Відповідно з формул (5.4) і (5.5) легко знайти енергію  $\gamma$  - супутника, відповідну переходу а b:

$$E_\gamma = E_\gamma^{(0)} + \hbar k_\gamma v_0 \pm R_{OT} \pm (E_b - E_a), \quad (5.6)$$

де енергія віддачі молекули:

$$R_{OT} = (E_\gamma^{(0)})^2 / 2Mc^2 \quad (5.7)$$

Наведемо тепер конкретні квантово-механічні вирази для визначення ймовірностей відповідних кооперативних процесів (див. [67,75,223]). Слід відразу ж зазначити, що в разі двохатомних (багатоатомних) молекул основний інтерес представляють, зрозуміло, коливально-ядерні і коливально-ротаційно-ядерні переходи.

Добре відомо, що для чисто електронно-ядерних переходів, пов'язаних зі зміною електронного стану молекули, характерна вкрай мала ймовірність (відповідні ймовірності пропорційні квадрату відносини  $m_e/M$ , де  $m_e$  - маса електрона,  $M$  - маса молекули), в зв'язку з чим відомий ефект Сциларда-Чалмерса зазвичай пояснюється тим, що дисоціація молекули при випромінюванні або поглинанні  $\gamma$ -кванта ядром молекули з переважною ймовірністю відбувається не за рахунок порушення електронних станів молекули, а за рахунок прямого розриву зв'язку молекули в основному електронному стані.

Як підкреслювалося в [75], практичний інтерес можуть представляти тільки переходи між коливально-обертальними рівнями основного електронного стану, в тому числі і переходи в безперервний спектр, що супроводжуються дисоціацією молекул.

Як завжди, для таких переходів матричний елемент в (5.3) має стандартний вигляд:

$$M_{ba} = \left\langle \psi_b^*(R_1, R_2) \left| e^{-ik_\gamma R_1} \right| \psi_a(R_1, R_2) \right\rangle. \quad (5.8)$$

Найпростіший модельний підхід до опису коливально-обертальних переходів в молекулах, природно, базується на простих моделях гармонійного осцилятора і жорсткого ротатора [67,156]. Зрозуміло, подібні моделі дозволяють, по крайній мірі, якісно з'ясувати основні особливості, процесів, однак кількісна теорія повинна ґрунтуватися на більш адекватних методах опису структури молекул.

У наближенні гармонічного осцилятора для двохатомних молекул хвильова функція ядер залежить тільки від зміни між ядерного відстані  $(R - R_0)$ :

$$\psi(R_1, R_2) = \left( 2^v \nu! \sqrt{\pi/\alpha} \right)^{-1/2} \exp(-\alpha Q^2/2) H_\nu(\sqrt{\alpha} Q), \quad (5.9)$$

де  $\alpha = \omega/\hbar$

$$Q = (R - R_0) \sqrt{m}$$

$m = m_1 m_2 / M$  - приведена маса молекули,  $m_1$  та  $m_2$  - маси ядер 1 і 2, а координата ЦМ ядра 1 щодо ЦМ молекули визначається виразом

$$R_1 = -\frac{m_2}{M} R = -\frac{m_2}{M} \left( R_0 + \frac{Q}{\sqrt{m}} \right) = -\frac{m_2}{M} R_0 - \left( \frac{m_2}{m_1 M} \right)^{1/2} Q. \quad (5.10)$$

Енергія  $\gamma$ - супутника, відповідна переходу молекули з коливального стану  $\nu_a$  в стан  $\nu_b$  в наближенні гармонічного осцилятора дорівнює

$$E_\gamma = E_\gamma^{(0)} + \hbar k_\gamma \nu_0 \pm R_{OT} \pm \hbar \omega (\nu_b - \nu_a). \quad (5.11)$$

У наближенні жорсткого ротатора хвильові функції, що описують рух ядер молекули в стані з певними  $i, \epsilon$  власними функціями кутового моменту:

$$\psi(R_1, R_2) = Y_{JK}(\vartheta, \varphi); \quad (5.12)$$

кути  $\vartheta$  та  $\varphi$  визначають в сферичній системі координат вектор взаємного положення ядер:

$$R^0 = R_2^0 - R_1^0.$$

Матричний елемент (4.3) в цьому випадку представимо у вигляді:

$$M_{J_b, K_b, J_a, K_a} = \langle Y_{J_b, K_b}^*(\vartheta, \varphi) \exp(ia_0 \cos \gamma) Y_{J_a, K_a}(\vartheta, \varphi) \rangle, \quad (5.13)$$

де  $\gamma$  - кут між векторами  $R^0(\vartheta, \varphi)$  та  $k_\gamma(\xi, \eta)$ .

Експонента в (5.13) зазвичай розкладається по функціям Бесселя напівцілого порядку:

$$\exp(ia_0 \cos \gamma) = 4\pi \sqrt{\frac{\pi}{2a_0}} \sum_{i=0}^{\infty} i^l J_{l+1/2}(a_0) \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) Y_{lm}^*(\xi, \eta). \quad (5.14)$$

Зміна ротаційного стану молекули при випромінюванні або поглинанні  $\gamma$ -кванта ядром в молекулі повністю визначається величиною переданого молекулі моменту кількості руху

$$\hbar a_0 = \hbar k_\gamma R_1^0 = (E_\gamma^{(0)} / c) (m_2 / M) R^0. \quad (5.15)$$

Енергії  $\gamma$ -супутників, що відповідають переходам двоатомних молекули зі стану  $\nu_a, J_a$  в стан  $\nu_b, J_b$ , очевидно, рівні

$$E_\gamma = E_\gamma^{(0)} + \hbar k_\gamma \nu_0 \pm R_{OT} \pm \hbar \omega (\nu_b - \nu_a) + B[J_b(J_b + 1) - J_a(J_a + 1)]. \quad (5.16)$$

У разі коливального руху в теорії, що претендує на кількісну точність, природно, хвильові функції з певним значенням коливального квантового числа повинні знаходитися з рівняння Шредінгера з відповідним потенціалом (потенційні криві двоатомних молекули).

Для цих цілей ми скористалися двома підходами. По-перше, використовувалася стандартна схема функціонала густини Kohn-Sham (у варіанті [140-145,209,223,42,133-135]);

Другий підхід базується на використанні для потенціалу рівняння Шредінгера відомого модельного уявлення Данхема (див. [112,121-126,223,332]):

$$E(R)=B_0[(R-R_e)/R]^2\left\{1+\sum_{n=1}^{\infty} b_n[(R-R_e)/R]^n\right\} \quad (5.17)$$

де  $R_e$  – рівноважна міжядерна відстань,  
 $b_n$  - коефіцієнти.

Очевидно, що зазначені підходи є більш обґрунтованим, ніж прості уявлення, зокрема, модель гармонійного осцилятора.

Загальний вираз для матричного елемента, відповідного коливально-ротаційно - ядерного переходу можна записати в такому вигляді:

$$M_{J_b, K_b; J_a, K_a}^{v_b, v_a} = (4\pi)^{1/2} [(2J_a+1)(2J_b+1)]^{1/2} (-1)^{K_b} \sum_{l=|J_b-J_a|}^{J_a+J_b} i^l \{2l+1\}^{1/2} \langle \Psi_{v_b} | (\pi/2a)^{1/2} J_{l+1/2}(a) | \Psi_{v_a} \rangle \cdot \left( \begin{matrix} J_a & J_b & l \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right)_{m=-l}^{+l} Y_{lm}^* \left( \begin{matrix} J_a & J_b & l \\ k_a & -k_b & m \end{matrix} \right), \quad (5.18)$$

де

$$a = (E_\gamma^{(0)}/\hbar c)(m_2/M)R^* (1+Q/[(m)^{1/2}R^*]) \quad (5.19)$$

Загальна формула для ймовірності (інтенсивності) відповідного коливально- ротаційно - ядерного переходу зі стану  $v_a, J_a$  в стан  $v_b, J_b$ , може бути записано у вигляді:

$$P_{J_b J_a}^{v_b v_a} = (2J_b+1) \sum_{l=|J_b-J_a|}^{J_a+J_b} \{2l+1\} \langle \Psi_{v_b} | (\pi/2a)^{1/2} J_{l+1/2}(a) | \Psi_{v_a} \rangle^2 \cdot \left( \begin{matrix} J_a & J_b & l \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right)^2 \quad (5.20)$$

## 5.2.2 Квантово-механічна теорія кооперативних переходів для багатоатомних молекул

Як і в попередньому випадку, стандартний квантово-механічний розгляд проблеми було якісно проведено в роботі Letokhov-Ivanov-Minogin (ISAN) , а також в роботі Glushkov-Khetselius та інші [5,9,107,108] (див. також [5,9,223]). Докладний огляд шуканої проблематики до 1979р. надан Летоховим [75], 1996 р.- Дихне-Юдіна [107], 2009р. -Глушковим і ін. [5,9].

Наше завдання полягало в тому, щоб провести конкретний розрахунок - спектрів ядра в центрі мас багатоатомної (п'ятиатомної) молекули, обумовлений зміною коливального стану молекули при випромінюванні або поглинанні ядром -кванта, зокрема, ймовірностей коливально-ядерних переходів і відповідно інтенсивностей компонент - спектр випромінювання і поглинання, використовуючи сучасні квантово-хімічні методи опису структури багатоатомних молекул на відміну від простих оцінок в рамках наближених моделей.

Надалі ми обмежимося випадком п'ятиатомних молекул (типу  $XU_4$  з симетрією  $T_d$ ). Хоча, враховуючи, що в основі нашої теорії фактично лежить використання методу функціоналу густини, в такому випадку метод може бути використаний для дослідження кооперативних переходів в спектрах будь-яких молекул.

Згідно з квантовою механікою, в нульовому наближенні за гамільтоніану молекули ймовірність переходу молекули з  $\gamma$  - активним ядром в її центрі мас зі стану  $a$  в стан  $b$  за рахунок віддачі при випромінюванні або поглинанні  $\gamma$  - кванта визначається матричних елементом:

$$M(b, a) = \langle b | \exp(-ik_\gamma u) | a \rangle, \quad (5.21)$$

де  $a$  та  $b$  є сукупність квантових чисел, що визначають коливальний і обертальний стану молекули до і після взаємодії

$k_\gamma$  - хвильової вектор  $\gamma$ -кванта,

$u$  - вектор зміщення ядра з положення рівноваги (збігається з центром мас молекули) в системі координат, фіксованою в просторі

Енергія випущеного або поглиненого  $\gamma$ -кванта визначається величиною зміни внутрішньої енергії молекули  $E_b - E_a$ , і в нерелятивістському наближенні є наступна величина

$$E_\gamma = E_\gamma^0 \pm R + \hbar k_\gamma v \pm (E_b - E_a), \quad (5.22)$$

де  $E_\gamma^0$  - енергія ядерного переходу,

$R = (E_\gamma^0)^2 / 2Mc^2$  – енергія віддачі молекули,

$M$  - маса молекули,

$v$ -швидкість молекули до взаємодії, знаки плюс і мінус відповідають поглинанню та випромінюванню  $\gamma$ -кванта.

Середні енергії, які йдуть на порушення коливань і обертань молекули при випромінюванні або поглинанні  $\gamma$ -кванта ядром в центрі мас молекули (в припущенні, що збуджується тільки одне невідроджене нормальне коливання):

$$\begin{aligned} \bar{E}_{\text{vib}} &= \sum_{v=0}^{\infty} \hbar\omega(v + 1/2) \bar{P}(v,0) - \hbar\omega / 2 = \sum_{v=0}^{\infty} \hbar\omega(v + 1/2) P(v,0) - \hbar\omega / 2 = \\ &= \sum_{v=0}^{\infty} \hbar\omega(v + 1/2) \frac{z^v}{v!} e^{-z} - \frac{\hbar\omega}{2} = \frac{1}{2} R \left( \frac{M - m}{m} \right), \end{aligned} \quad (5.23)$$

де  $m$  - маса  $\gamma$ -активного ядра,

$M$  - маса молекули,

$$z = (R/\hbar\omega)[(M - m)/m] \cos^2 \vartheta,$$

$\vartheta$  - кут між вектором зміщення ядра і хвильовим вектором  $\gamma$ -кванта, а риса означає усереднення за орієнтаціями молекули або, що те ж саме, по кутах  $\vartheta$ .

Якщо ядро бере участь тільки в одному невідродженому нормальному коливанні і коливальний стан молекули не змінюється:  $v_a = v_b = 0$ , тоді можна показати, що середня енергія, що йде на збудження обертань, є середнім по коливаннях ротаційної енергії молекули [156]:

$$\bar{E}_{\dot{\alpha}\dot{\beta}} = \overline{\langle BL^2 \rangle} = Bk_{\gamma}^2 \langle u^2 \rangle \overline{\sin^2 \vartheta} = 1/2 R(B/\hbar\omega)[(M-m)/m]. \quad (5.24)$$

Тут так само, як і раніше, вироблено усереднення за орієнтаціями молекули,  $B$  - оберտальна постійна молекули.

Очевидно, що при випромінюванні або поглинанні  $\gamma$ -кванта ядром в центрі мас багатоатомної молекули відношення середніх енергій, що йдуть на порушення обертань і коливань молекули, своєю чергою величини збігаються з відношенням енергії ротаційного кванта до енергії коливального кванта, тобто :

$$\bar{E}_{rot}/\bar{E}_{vib} \sim B/\hbar\omega.$$

Так як для багатоатомних молекул типово ставлення  $B/\hbar\omega \sim 10^{-4}-10^{-2}$ , то в добромu наближенні можна нехтувати обертаннями молекули і розглядати  $\gamma$ -спектр ядра в центрі мас багатоатомної молекули як спектр коливально-ядерних переходів. Саме підхід намічений ще в [75] і використовується нами.

Далі зміщення  $u$   $\gamma$ -активного ядра може бути виражено через нормальні координати молекули  $Q_{s\sigma}$  :

$$u = \frac{1}{\sqrt{m}} \sum_{s\sigma} b_{s\sigma} Q_{s\sigma} \quad (5.25)$$

де  $m$  - маса  $\gamma$ -активного ядра, складові вектора  $b_{s\sigma}$  зміщення ядра за рахунок  $\sigma$ -складової,  $s$ -го нормального коливання молекули є елементами матриці  $b$ , здійснює ортогональне перетворення матриці нормальних координат молекули  $Q$  в матрицю мас зважених декартових складових зсувів ядер молекули  $q$ .

Матричний елемент (5.21) може бути записаний у вигляді твору матричних елементів по кожній нормальній коливання молекули, що дає внесок в зміщення  $\gamma$ -активного ядра:

$$M(b, a) = \prod_s \left\langle v_s^b \left| \prod_{\sigma} \exp(-ik_{\gamma} b_{s\sigma} Q_{s\sigma} / \sqrt{m}) v_s^a \right. \right\rangle. \quad (5.26)$$



Хвильові функції молекули зазвичай записуються для невиродженого коливання у вигляді

$$|v_s\rangle = \Phi_{v_s}(Q_s),$$

для двічі виродженого коливання - в формі

$$|v_s\rangle = (v_s + 1)^{-1/2} \sum_{\substack{v_{s\sigma_1}, v_{s\sigma_2} \\ s\sigma_1}} \Phi_{v_{s\sigma_1}}(Q_{s\sigma_1}) \Phi_{v_{s\sigma_2}}(Q_{s\sigma_2})$$

(де  $v_{s\sigma_1} + v_{s\sigma_2} = v_s$ ) і для тричі виродженого коливання - у вигляді

$$|v_s\rangle = \left(\frac{2}{(v_s + 1)(v_s + 2)}\right)^{1/2} \sum_{v_{s\sigma_1}, v_{s\sigma_2}, v_{s\sigma_3}} \Phi_{v_{s\sigma_1}}(Q_{s\sigma_1}) \Phi_{v_{s\sigma_2}}(Q_{s\sigma_2}) \Phi_{v_{s\sigma_3}}(Q_{s\sigma_3}),$$

де  $v_{s\sigma_1} + v_{s\sigma_2} + v_{s\sigma_3} = v_s$ .

У найпростішому наближенні хвильова функція  $\Phi_{v_{s\sigma}}(Q_{s\sigma})$  може бути взята в наближенні гармонічного осцилятора. Більш точний розрахунок базується на їх чисельному поданні. З урахуванням явних виразів для хвильових функцій  $|v_s^a\rangle$  та  $|v_s^b\rangle$  обчислення матричного елемента (5.26) зводиться до обчислення матричних елементів по кожній складовій нормального коливання:

$$\begin{aligned} & \left\langle \Phi_{v_{s\sigma}^b}(Q_{s\sigma}) \left| \exp\{-ik_\gamma b_{s\sigma} Q_{s\sigma} m^{-1/2}\} \right| \Phi_{v_{s\sigma}^a}(Q_{s\sigma}) \right\rangle = \\ & = \left( \frac{v_{s\sigma}^a!}{v_{s\sigma}^b!} \right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{1}{2} z_{s\sigma} \cos^2 \alpha_{s\sigma}\right\} z_{s\sigma}^{V/2} \cos^V \alpha_{s\sigma} \\ & L_{v_{s\sigma}^a}^V(z_{s\sigma} \cos^2 \alpha_{s\sigma}) \cdot \begin{cases} (-1)^{V/2}, & V = 2m \\ -i \cdot (-1)^{(V-1)/2}, & V = 2m + 1 \end{cases} \quad (5.27) \\ & V \equiv v_{s\sigma}^b - v_{s\sigma}^a. \end{aligned}$$

Тут  $z_{s\sigma} = (R/\hbar\omega_s)(M/m)b_{s\sigma}^2$ ,

$\alpha_{s\sigma}$  - кут між вектором  $k_\gamma$ , і напрямком зсуву ядра за рахунок  $\sigma$ -складовою  $s$ -го нормального коливання молекули,

$$m = 0, 1, 2, \dots$$

Вираз величин  $b_{s\sigma}$  через постійні секулярного рівняння для молекули, зокрема, через коріолісову  $\zeta$ -постійні, може бути визначено з елементів матриці  $l$ , здійснює зворотне перетворення матриці  $q$  в матрицю  $Q$ .

Внаслідок ортогональності перетворення, що здійснюється матрицею  $l$ , складові  $b_{s\sigma}^x, b_{s\sigma}^y$  і  $b_{s\sigma}^z$  вектора  $b_{s\sigma}$  є елементами транспонованою матриці  $l^\dagger$ . Слід пам'ятати, що в разі молекули  $XY_4$ , зміщення ядра  $X$  дають внесок тільки тричі вироджені нормальні коливання  $\nu_3$  та  $\nu_4$ .

### 5.3 Результати розрахунку спектра $\gamma$ випромінювання і поглинання ядра $^{127}\text{I}$ в молекулі $\text{H}^{127}\text{I}$ , ядра $^{188}\text{Os}$ в молекулі $\text{OsO}_4$ и ядра $^{191}\text{Ir}$ в молекулі $\text{IrO}_4$

Ми виконали розрахунок спектра гамма випромінювання і поглинання ядра  $^{127}\text{I}$  (енергія гамма переходу  $E_{\gamma}^{(0)} = 203 \text{ keV}$ ) в двохатомної молекулі  $\text{H}^{127}\text{I}$ , що знаходиться в основному електронному стані  $X^1\Sigma$  (молекулярні константи:  $R_o = 1,61 \text{ \AA}$ ,  $\nu_e = 2309 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 6,55 \text{ cm}^{-1}$ ), для коливально обертальних переходів зі стану  $\nu_a = 0, J_a = 0$  і зі стану  $\nu_a = 1, J_a = 0$ . Величина енергії віддачі  $R_{\text{отд}} = 0.172 \text{ eV}$ .

Параметри, що визначають порушення обертань і коливань молекули за рахунок віддачі, відповідно  $a_o = 1.30$  та  $\epsilon_o = 5.29 \cdot 10^{-2}$ . Ширини  $\gamma$ -лінії відповідають температурі  $T = 300 \text{ K}$ . Розрахунок виконаний основні комплексу програм "Superatom-ISAN (" Mol-KS ") [191].

В [71] Летоховим-Міногіним була також виконана оцінка шуканого спектру в найпростішому наближенні гармонічного осцилятора, Глушков-Хецеїлус із співр. використали для відповідних оцінок метод модельного потенціалу SPF (Квасикової). Як показав чисельний розрахунок, з використанням як методу функціонала густини Kohn-Sham в наближенні локальної густини і методу модельного потенціалу SPF

[9,201,203,209,223,231], розраховані нами значення ймовірностей переходів відрізняються від відповідних значень [71], отриманих в середньому на 5-20%, що, природно, зумовлено більш точним описом хвильових функцій в рамках використовуваного підходу.

На рис. 5.1, 5.2 наведено розрахований нами спектр гамма випромінювання і поглинання ядра  $^{127}\text{I}$  в двохатомній молекулі  $\text{H}^{127}\text{I}$ . Рисунок 5.1 відповідає початковому стану молекули:  $v_a=0, J_a=0$ ; рисунок 5.2 - відповідно  $v_a=1, J_a=0$ .

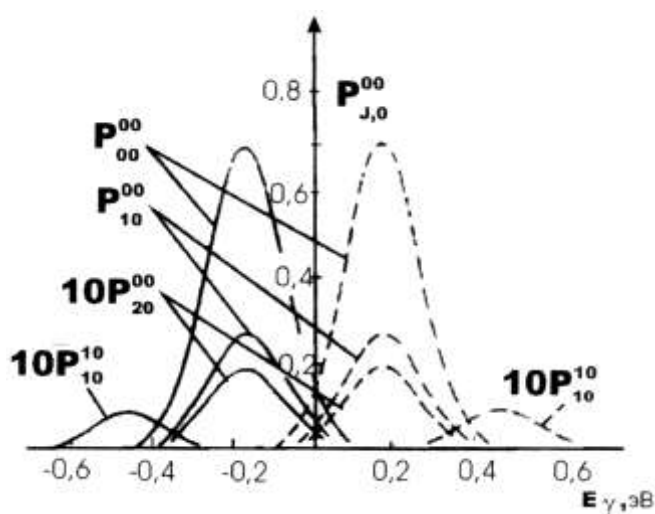


Рисунок 5.1. - Розрахований в даній роботі (в наближенні функціонала густини) спектр гамма випромінювання і поглинання ядра  $^{127}\text{I}$  в молекулі  $\text{H}^{127}\text{I}$  (рис. відповідає початковому стану молекули:  $v_a=0, J_a=0$ )

Точніше, обчислення показали, що отримані в роботі дані по ймовірностям для молекули  $\text{H}^{127}\text{I}$  перевищують відповідні оцінки Letokhov-Minogin в середньому на 10%, але є меншими (5%) у порівнянні з оцінками Glushkov-Khetselius et al;

. Далі був проведений розрахунок ймовірностей коливально-ядерних переходів при  $\gamma$  випромінюванні поглинанні ядра  $^{188}\text{Os}$  ( $E_{\gamma}^{(0)} = 155 \text{ keV}$ ) в молекулі  $\text{OsO}_4$  и ядра  $^{191}\text{Ir}$  ( $E_{\gamma}^{(0)} = 82 \text{ keV}$ ) в молекулі  $\text{IrO}_4$ .

В роботі [75] наведені також оцінки шуканих ймовірностей в наближенні гармонічного осцилятора. Як вказувалося ще в [74,75], труднощі при обчисленні (5.26) пов'язана з необхідністю визначення  $b_{s\sigma}$  - нормованих змінень  $\gamma$ - активного ядра з положення рівноваги. У разі наявності одного нормального коливання в молекулі даного типу симетрії

величини  $b_{\sigma}$  визначаються з симетрії молекули, умов Еккарта і умови нормування.

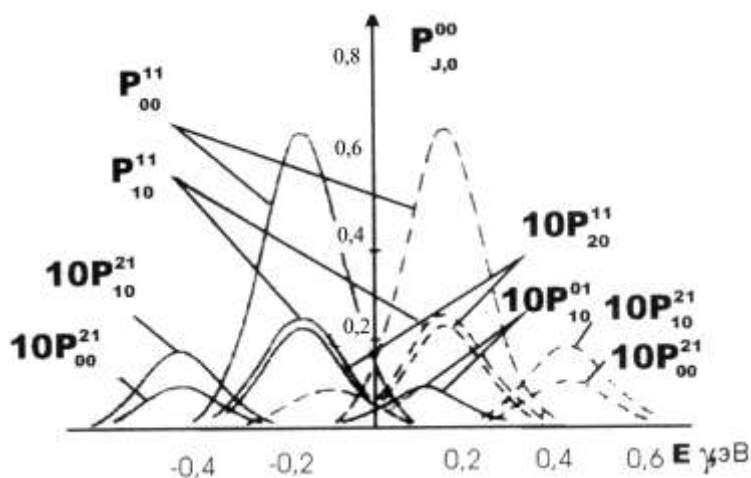


Рисунок 5.2. - Розрахований в даній роботі (в наближенні функціонала густини) спектр гамма випромінювання і поглинання ядра  $^{127}\text{I}$  в молекулі  $\text{H}^{127}\text{I}$  (рис. відповідає початковому стану молекули:  $v_a=1, J_a=0$ )

При наявності кілька нормальних коливань одного типу симетрії визначення  $b_{\sigma}$  пов'язане з рішенням секулярного рівняння молекули  $|CF - \lambda E| = 0$  (див. [156,165,166,195]). У нашому розрахунку ми використовували результати теоретичного розрахунку молекул в рамках методу QT-DFT.

У табл.5.1 наведені результати оцінки ймовірностей декількох коливально-ядерних переходів при гамма-випромінювання і поглинання ядра  $^{188}\text{Os}$  ( $E_{\gamma}^{(0)} = 155 \text{ keV}$ ) у молекулі  $\text{OsO}_4$ .

Для порівняння в цій же таблиці наведені піонерські результати Летохова-Іванова-Міногіна [75].

Аналіз даних показує, що отримані в нашій роботі значення виявляються більшими і, очевидно, більш точними) за величиною в порівнянні з даними [75] в середньому на 5-15%.

У табл. 5.2 наведені отримані нами, очевидно, вперше аналогічні дані для ймовірностей декількох коливально-ядерних переходів при  $\gamma$ -випромінюванні і поглинанні ядра  $^{191}\text{Ir}$  (енергія  $E_{\gamma}^{(0)} = 82 \text{ keV}$ ) у молекулі  $\text{IrO}_4$ . Зрозуміло, ключовим питанням залишається безпосереднє експериментальне спостереження описаних ефектів.

Таблиця 5.1. - Значення ймовірностей декількох коливально-ядерних переходів при  $\gamma$  випромінювання і поглинання ядра  $^{188}\text{Os}$  ( $E_{\gamma}^{(0)} = 155 \text{ keV}$ ) у молекулі  $\text{OsO}_4$

Перехід $v_3^a, v_4^a - v_3^b, v_4^b$	$\bar{P}(v_3^a, v_4^a - v_3^b, v_4^b)$ [75]	$\bar{P}(v_3^a, v_4^a - v_3^b, v_4^b)$ Дана робота
0,0 – 0,0	0.731	0.795
1,0 – 0,0	0.013	0.018
0,1 – 0,0	0.063	0.074
1,0 – 1,0	0.704	0.750
0,1 – 0,1	0.614	0.673

Розрахунки показали, що отримані нами значення ймовірностей коливально-ядерних переходів при гамма-випромінюванні і поглинанні ядра  $^{188}\text{Os}$  у молекулі  $\text{OsO}_4$  виявляються більшими (і, мабуть, більш точними) в порівнянні з оцінками Letokhov-Minogin в середньому не перевищують 10%; Дані для ймовірностей коливально-ядерних переходів при гамма- випромінюванні і поглинанні ядром  $^{191}\text{Ir}$  в  $\text{IrO}_4$  отримані вперше;

До теперішнього моменту, поки не повідомлялося про експериментальне спостереженні шуканих ефектів, хоча можливість їх експериментального виявлення обговорювалася ще в роботах [73-77,9,223]. Зокрема, В.С. Летохов і співр. (див. [67,75]) вказували на можливість подібних експериментів в разі атомарного або молекулярного газів.

Справа в тому, що зміна внутрішнього стану молекули при випромінюванні  $\gamma$  – кванта ядром в молекулі може бути експериментально виявлено по флуоресценції молекул, порушуваних віддач. Природно постановка такого експерименту передбачає використання молекулярного газу.

Структура  $\gamma$  – спектра ядра в молекулі, пов'язана зі зміною внутрішнього стану молекули, може бути виявлена по зміні резонансного поглинання молекулярним газом  $\gamma$  – випромінювання при зміні розподілу молекул по електронно-коливально- обертальним рівнями. Реєстрація ефекту зміни перетину резонансного поглинання може здійснюватися як рахунком числа резонансно розсіяних  $\gamma$ - квантів, так і по зміні струму електронів внутрішньої конверсії.

Таблиця 5.2. - Значення ймовірностей декількох коливально-ядерних переходів при  $\gamma$  випромінювання і поглинання ядра  $^{191}\text{Ir}$  ( $E_{\gamma}^{(0)} = 82$  кеВ) у молекулі  $\text{IrO}_4$  з ядрами, що знаходяться в ізомерних станах.(наш розрахунок)

Перехід $v_3^a, v_4^a - v_3^b, v_4^b$	$\bar{P}(v_3^a, v_4^a - v_3^b, v_4^b)$ Дана робота
0,0 – 0,0	0.863
1,0 – 0,0	0.025
0,1 – 0,0	0.097
1,0 – 1,0	0.812
0,1 – 0,1	0.731

У будь-якому випадку, найбільш підходячим способом зміни стану молекул в газі є вплив на газ молекул когерентним лазерним випромінюванням (див. деталі в [5,75]), селективно змінює населеності окремих електронно коливально-обертальних рівнів молекули. Залишається сподіватися, що з розвитком і застосуванням сучасних методів лазерної спектроскопії шукані кооперативні електрон гамма ядерні ефекти будуть виявлені і в цьому сенсі отримані нами нові дані представляють очевидний інтерес.

#### 5.4 Висновки до розділу 5

Основні наукові результати і висновки даного розділу зводяться до наступного:

1. Розглянуто кількісно послідовний, квантово-механічний підхід в спектроскопії кооперативних електрон  $\gamma$ -коливально-ротаційно-ядерних переходів в спектрах двоатомних та багатоатомних молекул, обумовлених зміною коливального (в загальному випадку, електронно-коливально-ротаційного) стану молекулярної системи при випромінюванні (поглинанні) гамма кванта ядром, включаючи актуальний в даний час клас проблем, пов'язаних із зовнішнім впливом полем лазерного (разерного, гразерного) випромінювання.

2. Запропоновано новий метод розрахунку спектра  $\gamma$  випромінювання і поглинання ядра в молекулярних системах, ймовірностей коливально-ядерних переходів при  $\gamma$  випромінюванні поглинанні ядра в молекулі,

який узагальнює відому модель Letokhov-Minogin (спрощене осциляторне наближення), Glushkov-Khetselius et al (на основі наближення модельного потенціалу типу Simons-Parr-Finlan) і базується на використанні оптимізованої фермі-рідинної версії методу функціонала густини Кона-Кема для опису електронної структури молекул.

3. В рамках нового підходу проведені тестові обчислення спектрів гамма випромінювання і поглинання ядра (ймовірності коливально-ротаційно-гамма-ядерних переходів), зокрема, для молекул  $\text{H}^{127}\text{I}$  (енергія гамма-переходу в ядрі  $^{127}\text{I}$ :  $E_{\gamma}^{(0)}=203$  кєВ),  $\text{H}^{79}\text{Br}$  (енергія гамма-переходу в ядрі  $^{79}\text{Br}$   $E_{\gamma}^{(0)}=217$  кеВ),  $^{85}\text{Rb}$   $^{133}\text{Cs}$ , (енергія гамма-переходу в ядрі  $^{133}\text{Cs}$   $E_{\gamma}^{(0)}=81$  кеВ) та інших; обчислення показали, що отримані в даній роботі дані по ймовірностям для молекули  $\text{H}^{127}\text{I}$  перевищують відповідні оцінки Letokhov-Minogin в середньому на 10%, але є меншими (5%) у порівнянні з оцінками Glushkov-Khetselius et al; у випадку дімерів лужних елементів вказано на принципово нові можливості розвитку кооперативної лазерної е- $\gamma$ -коливально-ротаційно-ядерної спектроскопії ультрахолодних (криогенна рібергівська плазма) лужних атомів та дімерів у рідбергівських станах.

4. В рамках нового підходу проведені тестові обчислення ймовірностей коливально-ротаційно-ядерних переходів при  $\gamma$  випромінюванні та поглинанні ядром  $^{188}\text{Os}$  ( $E_{\gamma}^{(0)}=155$  кеВ) у молекулі  $\text{OsO}_4$  і при гамма випромінюванні і поглинанні ядром  $^{191}\text{Ir}$  ( $E_{\gamma}^{(0)}=82$  кеВ) у молекулі  $\text{IrO}_4$ ,

Показано, що отримані нами значення ймовірностей коливально-ядерних переходів при  $\gamma$ -випромінювання і поглинання ядра  $^{188}\text{Os}$  у молекулі  $\text{OsO}_4$  виявляються більшими (і, мабуть, більш точними) в порівнянні з оцінками Letokhov-Minogin в середньому на 10%; Дані для ймовірностей коливально-ядерних переходів при  $\gamma$  випромінюванні і поглинанні ядром  $^{191}\text{Ir}$  в  $\text{IrO}_4$  отримані вперше;

5. Розвинуті нові методи обчислення спектрів гамма-випромінювання і поглинання (ймовірності коливально-ротаційно-ядерних переходів), у сукупності закладають основи нового напрямку в теоретичній спектроскопії молекул, що лежить на стику квантової теорії випромінювання, спектроскопії молекул, атомної оптики і теорії ядра, а саме: лазерної (разерної, гразерної) електрон- $\gamma$ -ядерної спектроскопії молекул.

Основні наукові результати, викладені в даному розділі, опубліковано в роботах: [247-251, 254, 263, 270, 271, 274, 275, 278-280].

## РОЗДІЛ VI

### ТЕОРЕТИЧНА СПЕКТРОСКОПІЯ ТА ДИНАМІКА МОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ В ЗОВНІШНЬОМУ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОМУ ПОЛІ З УРАХУВАННЯМ ЕФЕКТІВ ОПТИЧНОГО ХАОСУ: НОВИЙ КВАНТОВИЙ ПІДХІД

#### 6.1 Вступні зауваження

В даному розділі представлені результати обчислювального аналізу і моделювання нелінійної хаотичної динаміки двохатомних молекул, взаємодіючих з резонансним лінійно поляризованим електромагнітним полем.

Принципово новим елементом теорії є використання квантово-динамічної моделі двохатомних молекули в електромагнітному полі, заснованої на вирішенні рівняння Шредінгера і методі функціоналу густини для обчислення потенціальних енергетичних кривих і далі молекулярних сталих у комбінації з апаратом теорії динамічних систем та хаосу і методами нелінійного аналізу, зокрема, алгоритмами кореляційного інтегралу, показниками Ляпунова, і ентропійним аналізом Колмогорова, новою моделлю прогнозування хаотичних часових серій тощо.

Ми представляємо результати обчислення динамічних і топологічних інваріантів (таких як кореляція і вимірювання Каплана-Йорка, показники Ляпунова, ентропія Колмогорова і т. і.) для поляризаційних часових поляризаційних рядів для низки молекул, зокрема, ZrO

Молекула ZrO взаємодіє з лінійно поляризованим електромагнітним полем. Хаотичні особливості реалізуються в нелінійній динаміці Двохатомної молекули в лінійно поляризованому електромагнітному полі, що знаходиться в розумній згоді з даними моделювання та висновками Бермана, Коловського, Заславського, Згана і ін., Глушкова та ін.

Для поляризаційного тимчасового ряду використовується метод нелінійного прогнозування.

Показано, що навіть незважаючи на те, що проста процедура використовується для побудови нелінійної моделі, передбачені результати для часових рядів поляризації ZrO<sub>2</sub> цілком задовільні.

В даний час теоретичне і експериментальне вивчення регулярної та хаотичної динаміки нелінійних процесів в різних класах квантових систем



(зокрема, атомних і молекулярних систем в зовнішньому електромагнітному полі) викликає великий інтерес, який має велике значення для багатьох наукових кіл. і технічні додатки та т. д. [1-72].

Теорія хаосу встановлює, що очевидно складна нерегулярна поведінка може бути результатом простої детермінованої системи з декількома домінуючими нелінійними взаємозалежними змінними. Велика кількість досліджень, що використовують ідеї, отриманих з науки про хаос, для характеристики, моделювання та передбачення динаміки різних системних явищ, була засвідчена за останнє десятиліття (див., наприклад, [1-54]). Результати таких досліджень дуже обнадіюють, оскільки вони не тільки показали, що динаміку явно нерегулярних явищ можна зрозуміти з хаотичною детерміністською точки зору, але також повідомили про дуже добрі прогнози з використанням такого підходу для різних систем, у тому числі такі, що з класичної точки зору вважалися непрогнозтичними. Це є відома проблема сучасної теорії хаосу та динамічних систем.

Однією з принад квантового хаосу є те, що він розробив набір інструментів, які знайшли застосування у великій кількості різних фізичних контекстів, починаючи від атомної, молекулярної і ядерної фізики (Чиригов, 1979, Деланде-Гей 1986, Винтген-Фридрих 1986, Вінтген 1987, Заславський, Берман, Коловський, 1988, 1992, Мередіт та ін., 1988, Челковські та ін., 1991, Деланд та ін., 1991, Чжан, Кацулеас, Джоші, 1993, Касата та ін., 1994, Глушков та ін. , 1993, 1997, 2014 року, Бохигас та Лебьоф 2002 Олофссон та ін. 2006, Лопес, Меркадо, 2015 та ін.), оптичний (Нокель-Стоун 1997, Нокель-Стоун 1998) або мікрохвильовий (Штокманн і Штейн 1990, Шридхар 1991 року, Альт і ін. 1995 року, Кудроллі та ін. 1995 року, Прадхан і Шридхара 2000) резонатори і мезоскопічних (Ріхтер та ін. 1996 року, Ріхтер 2000, Альхасід 2000, Глушков та ін., 2005-2007) та інші (див. [1-123]).

У разі квантових систем використання хаотичних побудов може здатися внутрішньо суперечливим у багатьох відношеннях (див., наприклад, [4-7, 10-23, 69, 70]).

У будь-якому випадку квантовий хаос зараз в основному відноситься до вивчення наслідків для квантової системи більш-менш хаотичної природи динаміки її класичного аналога. Він йшов за двома основними напрямками.

Перший заснований на напівкласичних методах - зокрема, використанні напівкласичних функцій Гріна в дусі формул слідів

Гуцвіллера, які забезпечують зв'язок між квантовою системою і її  $\hbar \rightarrow 0$  ліміт, другий пов'язаний з гіпотезою Бохігаса-Джанноне-Шміта або спорідненими підходами Переса, в яких стверджується, що спектральні флуктуації класично хаотичних систем можуть бути описані за допомогою відповідних ансамблів випадкових матриць [1-22].

Слід нагадати, що відома теорія випадкових матриць, розроблена Вігнером, Дайсоном та ін., часто застосовувалася для аналізу хаотичних властивостей ядерних систем, зокрема, для аналізу ядерних спектрів. Випадкові матриці і хаос, можливо, грають ще більшу роль в теорії ядерних реакцій (див., наприклад, [12]).

Слід згадати інтерпретацію хаотичних явищ в квантових системах. Слід згадати інтерпретацію хаотичних явищ в квантових системах через механізм сильного нелінійної взаємодії і перекриття резонансів (перекриваються і зливаються резонанси, «знімки» газу резонансів, стохастизації коливального руху в молекулах і т. і.) систем через механізм сильного нелінійної взаємодії і перекриття резонансів (перекриваються і зливаються резонанси, «знімки» газу резонансів, стохастизації коливального руху в молекулах і т. і.).

Добре відомим прикладом складної нелінійної хаотичної динаміки кінцевих квантових систем є хаотична динаміка атома водню або рідбергівських атомів або більш складних молекулярних систем в зовнішньому електромагнітному полі (див. [5-9, 11- 22]).

Як було показано в багатьох роботах (див., наприклад, [17-22]), перехід двохатомних молекули в лінійно (або циркулярно) поляризованому резонансному електромагнітному полі від регулярного руху до динамічного хаосу пов'язаний з перекриттям коливальних - обертальних нелінійних резонансів і виникає навіть при дуже малої напруженості поля випромінювання.

Вивчення хаотичної динаміки молекулярних систем показало, що явище хаосу може істотно вплинути на перерозподіл внутрімолекулярної коливальної енергії, привласнення коливальних спектрів, когерентне управління внутрішньо-молекулярними процесами і динаміку молекул, взаємодіючих з резонансним електромагнітним полем. (див., наприклад, [17-22] і посилання в них).

Найбільш популярними теоретичними інструментами для вивчення молекулярного хаосу є стандартні методи класичної механіки і якісної

теорії диференціальних рівнянь, включаючи аналіз перетину Пуанкаре і показників Ляпунова.

Нову область досліджень квантових та інших систем відкрили відомі успіхи в розвитку методів нелінійного аналізу та теорії хаосу [1-10,46-64]. У роботах. [11-22,62-74] автори застосовували різні підходи до кількісного вивчення регулярної та хаотичної динаміки атомних і молекулярних систем, що взаємодіють з сильним електромагнітним полем і лазерними системами.

Найбільш популярний підхід включає поєднання методів просунутого нелінійного аналізу та теорії хаосу, таких як метод автокореляційної функції, мультифрактальний формалізм, підхід взаємної інформації, аналіз кореляційного інтеграла, алгоритм помилкового найближчого сусіда, аналіз експоненти Ляпунова метод сурогатних даних, метод стохастичних пропагатор, підходи до пам'яті та функцій Гріна і т. д. (див. подробиці в [46-90]).

В даному розділі ми представляємо нову версію хаос-динамічного (геометричного) формалізму для опису феномену квантово-оптичного хаосу в молекулярних системах і надамо результати обчислення хаотичної динаміки конкретних молекулярних систем (двохатомних молекул), що взаємодіють з лінійно поляризованим резонансним електромагнітним полем.

Використовується квантово-динамічний підхід до двохатомної молекули в електромагнітному полі, заснований на вирішенні нестационарного рівняння Шредінгера, оптимізованої операційної теорії збурень і методу функціоналу густини.

Представлені результати аналізу і моделювання часових рядів молекулярних параметрів для групи двохатомних молекули типу  $ZrO$ , яка взаємодіє з резонансним електромагнітним полем. Вперше обчислені динамічний і топологічний інваріанти. Всі розрахунки проводяться з використанням обчислювальних програм «SuperMol» і «Квантовий хаос» [42-47,63-72].

Для поляризаційного тимчасового ряду вперше використано метод нелінійного прогнозування. Показано, що передбачені результати для тимчасового ряду поляризації  $ZrO$  цілком задовільні.

## 6.2 Регулярна і хаотична динаміка двохатомної молекули, що взаємодіє з резонансним електромагнітним полем

### 6.2.1 Класичний підхід до хаотичної динаміки молекули в резонансному електромагнітному полі

Тут ми коротко розглянемо регулярну і хаотичну динаміку двохатомних молекул в електромагнітному полі. Ця проблема інтенсивно вивчається багатьма авторами як експериментально, так і теоретично (див., наприклад, [17-24] і посилання в них). Як правило, для вивчення хаотичної динаміки молекул використовувалися класичний і квазікласичний методи (див., наприклад, [1-10]). Наприклад, Чжай Лян-Цзюнь і ін. [22] вивчали динаміку коливального хаосу і заплутаності в трьохатомних молекулах в рамках алгебраїчної моделі Лі [10]. Чжан та ін. [21] вивчали генерацію гармонійної частоти і хаос в коливаннях молекул, порушуваних лазером.

Берман-Коловський та ін. [17-20] вивчали динаміку двохатомних молекул під дією циркулярно і лінійно поляризованого ІК-випромінювання високої інтенсивності ( $5-25\text{GW}/\text{cm}^2$ ). Аналіз проводився в двовимірному класичному наближенні, щоб можна було врахувати вплив обертового ступеня свободи на динаміку коливальних переходів.

Згідно [17-20], в рамках класичної моделі двохатомна молекула в  $\Sigma$  стан можна поставити у відповідність з системою двох точкових мас  $m$  з потенціалом взаємодії  $U(r)$ , маючи мінімум в  $r = r_0$  ( $r_0$  – між'ядерна відстань). У змінних «дія-кут» незбуджений рух молекули відповідає гамільтоніану

$$H_0 = H_0(I, L^2),$$

де  $I$  характеризує коливальний рух ядер ( $I = 0$  відповідає відсутності коливань), а змінна  $L$  збігається з моментом обертання.

Позначивши змінні, пов'язані з  $I$  і  $L$ ,  $\theta$  і  $\varphi$  в наближенні малих значень  $I, L$  ( $H_0(I, L^2) \equiv E \ll |U(r_0)|$ ), можна було б записати гамільтоніан наступним чином:

$$H_0 = h\Omega n - yh\Omega n^2 + Bl^2 \quad (6.1a)$$

$$r = r_0 + (2hn/\Omega M)^{1/2} \cos \varphi. \quad (6.1b)$$

$$\Omega = dH_0/dl \quad (6.1\text{в})$$

$$y = h(d^2H_0/dl^2)/\Omega \quad (6.1\text{г})$$

$$B = h^2 dH_0/dL^2 \quad (6.1\text{д})$$

Тут безрозмірні змінні дії  $n = I/h$ ,  $l = L/h$ , стандартні позначення частот гармонійних коливань,  $B$  - момент інерції і  $M$  - приведена маса.

Взаємодія молекули з електромагнітним полем  $E(t)$  зазвичай описується стандартним потенціалом наступним чином:

$$V_{int} = -(Ed) = -E e_{eff} r \cos \theta \cdot \cos \omega t, \quad (6.2)$$

де  $d = e_{eff} r$  це дипольний момент молекули,  $e_{eff} = d_0/r_0$  це ефективний заряд атомів.

У роботах [17,18] потенціал взаємодії (2) був представлений таким чином:

$$V_{int} = W n^{\frac{1}{2}} \cos \theta \cdot \cos(\varphi - \omega t), \quad (6.3\text{а})$$

$$W = -e_{eff} E (2h/\Omega M)^{1/2}, \quad (6.3\text{б})$$

де  $W$  - параметр взаємодії молекули з інфрачервоним електромагнітним полем.

У класичному наближенні з використанням канонічної заміни змінних  $(n, l) \rightarrow (n, k)$ ,  $(\varphi, \theta) \rightarrow (\Theta, \bar{\Theta})$ , (де  $k=l-n$ ,  $\Theta = \varphi - \omega t + \theta$  це повільна фаза,  $\bar{\Theta}$  - змінна, сполучена з  $k$ ), повний гамільтоніан  $(H_0 + V_{int})$  приймає наступний вигляд

$$H = \Delta(k)n - Bk^2 + \frac{1}{2} W n^{1/2} \cos \vartheta \equiv H_{eff}(n, \vartheta) + Bk^2, \quad (6.4)$$

$$\Delta(k) = h(\Omega - \omega) + 2Bk, \gamma = yh\Omega - B. \quad (6.5)$$

Згідно [17,18], змінна  $k$  є інтегралом руху, завдання зводиться до аналізу одновимірної системи з гамільтоніаном  $H_{eff}(n, \Theta)$

$$H_{\text{eff}}(n, \vartheta) = \Delta(k)n - \gamma n^2 + 1/2 W n^{1/2} \cos \vartheta, \quad (6.6)$$

де  $k$  відіграє роль параметра.

Автори [17,18] представили фазовий портрет (проекції на площину  $n$  фазової траєкторії молекули в разі лінійно поляризованого випромінювання для двох початкових умов: i)  $n(0) = l(0) = 4$ ,  $\varphi(0) = \theta(0) = 0$ , тривалість траєкторії  $10^{-10}$  s; ii).  $n(0) = l(0) = 5$ ,  $\varphi(0) = \theta(0) = 0$ , тривалість траєкторії  $10^{-11}$  s) для двоатомної молекули GeO (значення молекулярних параметрів:  $\hbar\Omega = 15 \text{ cm}^{-1}$ ,  $x\hbar\Omega = 6.2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 0.48 \text{ cm}^{-1}$ ) в резонансному інфрачервоному полі інтенсивності  $25 \text{ GW/cm}^2$  ( $W = 10.72 \text{ cm}^{-1}$ ).

На рис.6.1 наданий фазовий портрет системи (4.5) [18], де можна добре видні приклади як хаотичної (1), так й регулярної (2) траєкторій молекули GeO в лінійно-поляризованому ІЧ полі достатньо високої інтенсивності ( $25 \text{ ГВт/см}^2$ ).

Переривчата лінія відображає положення сепаратриси, безперервна лінія - положення центра головного нелінійного резонансу.

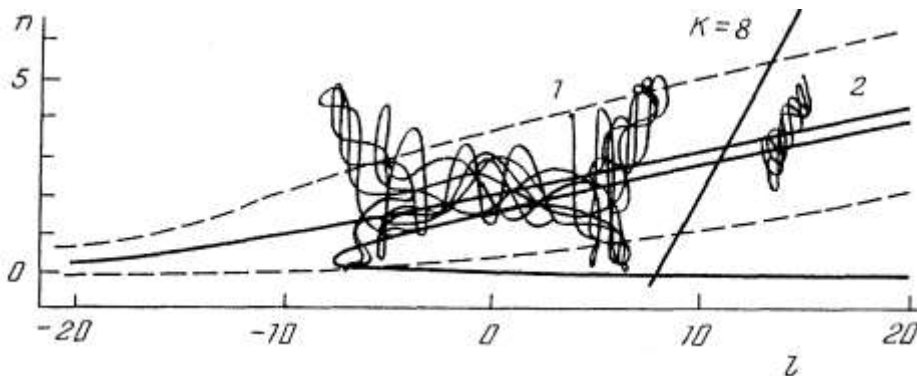


Рисунок 6.1 - Фазовий портрет системи рівнянь (6.5) для молекули GeO в лінійно-поляризованому інфрачервоному полі інтенсивності ( $25 \text{ ГВт/см}^2$ )

Наш підхід до моделювання хаотичної динаміки двоатомних молекул в інтенсивному електромагнітному полі базується на двох блоках, а саме, блоці універсального нелінійного аналізу, який фактично включає

обчислення часових рядів в нашій задачі населеностей рівнів, поляризації, спектру потужності і квантового блоку.

Останній включає розв'язанні залежного від часу рівняння Шредінгера (див. далі).

Положення нерухомих точок ( $n_1, n_2$ , і  $n_3$ ) і сепаратрикси головного нелінійного резонансу. Автори [23] вивчили класичну хаотичну поведінку при взаємодії двохатомних молекул з циркулярно поляризованим резонансним полем і розширили до четвертого порядку наближення потенціал Морса і кутовий момент системи.

Хаотична поведінка була ідентифікована за допомогою показника Ляпунова, поділу двох прилеглих траєкторій і перетворення Фур'є тимчасової еволюції системи.

## 6.2.2 Квантово-динамічне моделювання двохатомної молекули в резонансному електромагнітному полі. Новий підхід

Нижче ми коротко розглянемо квантово-динамічний підхід до вивчення регулярної та хаотичної динаміки двохатомних молекул в резонансному електромагнітному полі [68,69,88]. Він заснований на чисельному рішенні нестационарного рівняння Шредінгера і реалістичною теорії DFT для потенціалу двохатомної молекули.  $U(x)$ .

Завдання динаміки двохатомних молекул в інфрачервоному полі зводиться до вирішення рівняння Шредінгера:

$$i\partial\Psi/\partial t = [H_0 + U(x) - d(x)E_M \varepsilon(t) \cos(\omega_L t)]\Psi, \quad (6.7)$$

де  $E_M$  - максимальна напруженість поля,  $\varepsilon(t) = E_0 \cos(\nu t)$  відповідає обвідної імпульсу (обраної дорівнючої одиниці при максимальному значенні електричного поля).

Молекула у полі отримує наведену поляризацію, і її високочастотна складова може бути визначена як:

$$P_x(t) = p_c^{(x)}(t) \cos \omega t + p_s^{(x)}(t) \sin \omega t, \quad (6.8)$$

$$P_y(t) = p_c^{(y)}(t) \cos \omega t + p_s^{(y)}(t) \sin \omega t, \quad (6.9)$$

$$p_c^{(x,y)}(t) = \left(\frac{1}{T}\right) \oint \langle \psi(t) | \hat{d}_{x,y} | \psi(t) \rangle \cos \omega t dt, \quad (6.10)$$

де  $T$  — період зовнішнього поля,  $d$  - дипольний момент.

Як завжди, спектр потужності можна визначити наступним чином:

$$S(\omega) = |F[p(t)]|^2. \quad (6.11)$$

Щоб уникнути числового шуму під час перетворення Фур'є, використовувалася методика ослаблення, тобто в  $t > t_p$ ,  $p(t)$  замінюється на

$$p(t) \cos^2\{\pi(t - t_p)/[2(T - t_p)]\}, \quad (t_p < t < T) \quad (6.12)$$

$$T = 1.5t_p. \quad (6.13)$$

Зрозуміло, що в звичайному випадку молекулярної динаміки спектр буде складатися з невеликого числа добре вирішених ліній. У разі хаотичної динаміки молекули в полі ситуація істотно змінюється.

Відповідна енергія взаємодії з полем багато більше константи ангармонізму:

$$W > xh\Omega. \quad (6.14)$$

Очевидно, що спектр в цьому випадку ускладнюється [17,18,88].

### **6.3 Хаос-геометричний підхід до аналізу і моделювання нелінійної динаміки молекулярних систем в електромагнітному полі**

Далі для дослідження феномену оптичного хаосу ми використовуємо відому версію комплексного хаос-динамічного підходу згідно з роботами Глушкова та співр. [239, 247-250, 253] до аналізу моделювання та прогнозування динаміки молекулярних параметрів для молекул у зовнішньому полі. На відміну від деяких модельних підходів ми вперше представляємо хаос-динамічний підхід до моделювання часових серій поляризаційних параметрів молекул, обчислених на основі квазічастинкових версій теорії функціоналу густини в межах чисто квантових підходів.

Це безумовно складає елемент новизни всієї роботи, пов'язаної із



динамікою молекул у зовнішньому електромагнітному полі, оскільки нам вдалося вперше розробити комбінований квантово-динамічний та хаос-геометричний підхід для задач неемпіричного моделювання, аналізу та прогнозування характеристик молекулярних систем в зовнішньому електромагнітному полі.

Звернемо увагу на абсолютну новизну, повноту та єдинообразність нового апарату для дослідження хаотичних особливостей динаміки молекулярних систем в зовнішньому електромагнітному полі.

В той же час деякі ключові елементи комплексного хаос-динамічного підходу були докладно розроблені й нам залишилось лише адаптувати їх по до нашого класу задач.

Перед тим, як сформулювати фінальну версію хаос-динамічного формалізму в її реалізації до нашого класу задач, також має сенс коротко запам'ятати про деякі фундаментальні параметри статистичної теорії спектрів, слідуючи роботам [333].

Зокрема, розповсюдженою характеристикою структури енергетичного спектра є функція розподілу відносної величини міжрівневих відстаней  $S_n$ :

$$S_n = (E_n - E_{n-1})\rho(E_n), \quad (6.15)$$

де  $\rho(E)$  – густина рівнів ( в нашому класі задач цікавою буде густина коливальних рівнів молекул).

Звичайно передбачається, що  $\rho(E)$  мало змінюється на відстанях порядку між рівневого:

$$d \ln \rho(E)/dE \ll 1;$$

Функція розподілу  $P(S)$  випадкової величини  $S$  унормована умовами:

$$\int_0^{\infty} P(S)dS = 1, \quad \int_0^{\infty} SP(S)dS = 1.$$

Якщо положення рівнів не корельовано, то  $P(S)$  дається розподілом Пуассона  $P_p(S) = \exp(-S)$ , якщо в системі має місце хаос тоді реалізується розподіл Вігнера.

Також важливою характеристикою ступеня впорядкованості рівнів в спектрі на великих в порівнянні з міжрівневою відстанню є спектральна жорсткість  $\Delta_3(L)$ .

Звичайно для послідовності рівнів  $\varepsilon_n$ , нормованих на одиничну щільність ( $\varepsilon_n = \varepsilon_{n-1} + S_n$ ), вводиться ступінчаста функція  $n(\varepsilon)$ , рівна числу рівнів з  $\varepsilon_n \leq \varepsilon$ . За побудовою  $n(\varepsilon)$  має вигляд сходів з одиничним в середньому нахилом.

Функція  $\Delta_3(x, L)$  визначається як мінімум квадратичного відхилення  $n(\varepsilon)$  на інтервалі  $(x, x + L)$  від прямої лінії :

$$\Delta_3(x, L) = \frac{1}{L} \min_{A, B} \int_x^{x+L} (n(\varepsilon) - A\varepsilon - B)^2 d\varepsilon \quad (6.16)$$

Значення  $\langle \Delta_3(x, L) \rangle$ , усереднене за значеннями  $x$  з області, в якій характер флуктуації спектра можна вважати незмінним, залежить тільки від  $L$  і позначається  $\Delta_3(L)$ . Функція  $\Delta_3(L)$  описує впорядкованість спектра на великих ділянках: чим повільніше росте  $\Delta_3(L)$  з ростом  $L$ , тим менш вірогідні в спектрі тісні кластери рівнів і лакуни зі зниженою щільністю рівнів.

Для еквідистантної послідовності (наприклад це характерно для коливальних рівнів в моделі гармонічного осцилятора) рівнів  $\Delta_3(L) = 1/12$ . Для випадково розподілених, некоррелірованих рівнів  $\Delta_3(L) = L/15$ .

Ще один набір параметрів, що характеризують структуру енергетичного спектра (молекулярної системи), дається коефіцієнтами кореляції  $C(n)$  величин енергетичних інтервалів, розділених фіксованим числом рівнів :

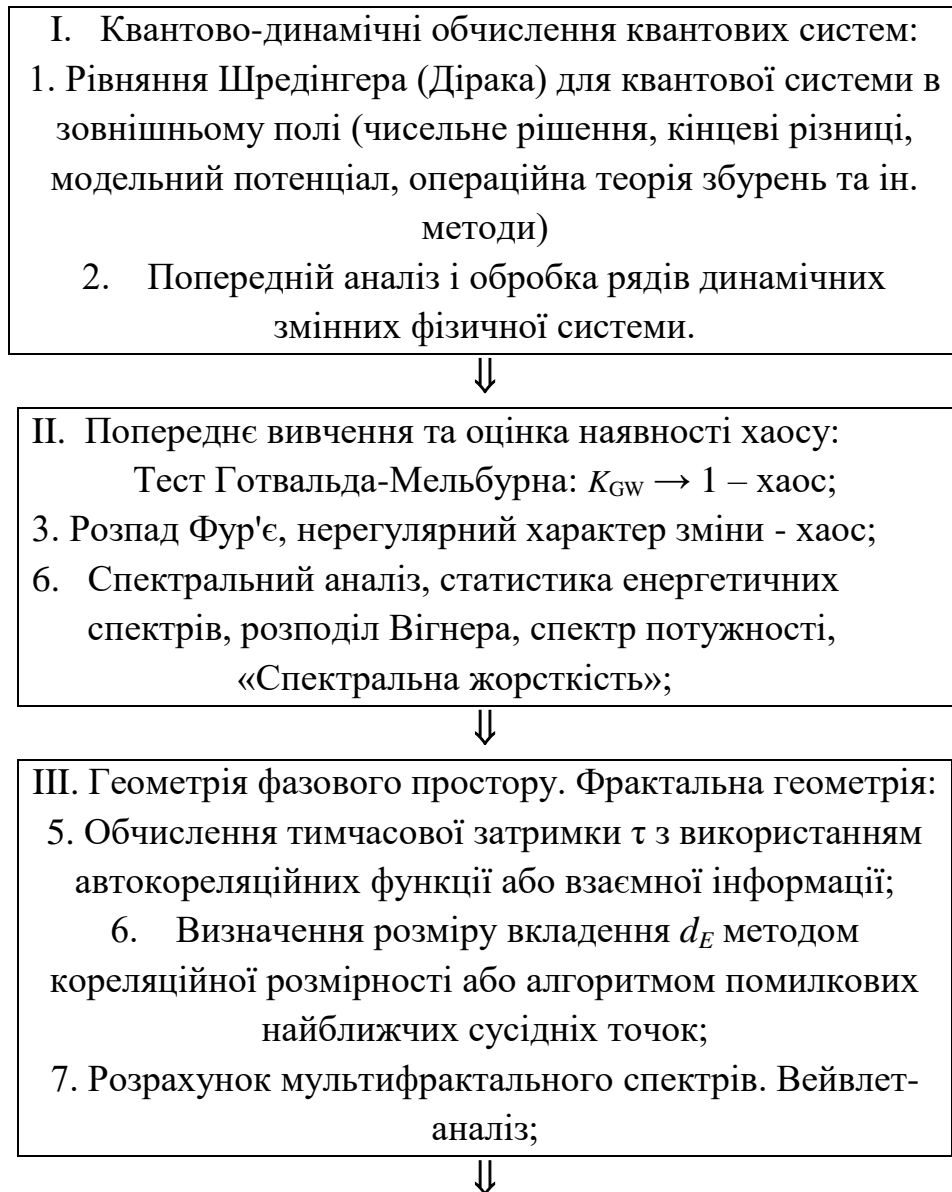
$$C(n) = \frac{\sum_i (S_{i-n-1})(S_{i-1})}{[\sum_i (S_{i+n-1})^2 \sum_i (S_{i-1})^2]^{\frac{1}{2}}} \quad (6.17)$$

Накінець, також зауважимо, що широку популярність у спектральних дослідженнях квантового хаосу (особливо з точки зору механізму перекриття та злиття резонансів) одержав відомий критерій хаосу Чірікова, а саме перекриття нелінійних резонансів як відношення суми напівширин резонансів до відстаней між ним

$$K = [(\Gamma_1/2) + (\Gamma_2/2)] / |E_2 - E_1|. \quad (6.18)$$

У таблиці 6.1 відображені основні блоки універсального складного хаос-геометричного підходу до чисельного дослідження нелінійної динаміки хаотичних молекулярних систем.

Таблиця 6.1 - Комбінований квантово-динамічний і хаос-геометричний підхід до нелінійного аналізу і прогнозу хаотичної динаміки молекул в електромагнітному полі



Таблиця 6.1 – Продовження

<p>IV. Модель прогнозу:</p> <p>8. Обчислення глобальних вимірювань Ляпунова ПЛ: <math>\lambda_\alpha</math>; вимірювання Каплана-Йорка <math>d_L</math>, КЕ, середня міра передбачуваності <math>Pr_{\max}</math>;</p> <p>9.Визначення кількості найближчих сусідніх точок NN для отримання найкращих результатів прогнозування;</p> <p>10. Методи нелінійного прогнозування. Алгоритм нейронної мережі, алгоритм оптимізованої траєкторії, ...;</p>
--

Прогнозний блок хаос-геометричного підходу до чисельного дослідження нелінійної динаміки хаотичних молекулярних систем базується на підході, розвинутому Глушковим і співр. [333]. Основна ідея побудови моделі прогнозування хаотичних властивостей складних систем полягає у використанні традиційної концепції компактного геометричного атрактора, який розвиває дані вимірювань, плюс реалізація алгоритмів прогнозу типу нейромережевого. Сенс концепції полягає в навчанні еволюційного атрактора у фазовому просторі системи і в деякому сенсі в моделюванні («вгадуванні») тимчасової еволюції [333].

З математичної точки зору це факт, що в фазовому просторі системи орбіта безперервно котиться сама по собі через дії дисипативних сил і нелінійної частини динаміки, тому можна залишатися в тій околиці будь-якої точки орбіти  $y(n)$  інші точки орбіти  $y^r(n)$ ,  $r = 1, 2, \dots, N_B$ , які потрапляють в околицю  $y(n)$  в абсолютно інший час, ніж  $n$ . Потім можна було б спробувати побудувати різні типи інтерполяційних функцій, які враховують всі околиці фазового простору і в той же час пояснюють, як околиця еволюціонує від  $y(n)$  до цілого сімейства точок близько  $y(n+1)$ . Проста модель прогнозування заснована на побудові параметризуванні нелінійної функції  $F(x, a)$ , яка перетворює  $y(n)$  в  $y(n+1) = F(y(n), a)$ , а потім з використанням різних критеріїв для визначення параметрів  $a$ .

Як показано Шрайбером [124] (див. Також [48-51,64-68,125]), найбільш поширена форма локальної моделі виглядає наступним чином:

$$s(n + \Delta n) = a_0^{(n)} + \sum_{j=1}^{d_A} a_j^{(n)} s(n - (j-1)\tau), \quad (6.19)$$

де  $\Delta n$  - період часу, на який складається прогноз. Коефіцієнти  $a_j^{(k)}$ , визначаються методом найменших квадратів, в якому беруть участь тільки точки  $s(k)$  в невеликій околиці контрольної точки. Таким чином, коефіцієнти будуть змінюватися в усьому фазовому просторі. Процедура підбору зводиться до вирішення  $(d_A + 1)$  лінійні рівняння для  $(d_A + 1)$  невідомі.

Крім того, оскільки існує поняття локальних околиць, створюється модель процесу, що відбувається в околиці, в околиці і шляхом об'єднання цих локальних моделей будується глобальна нелінійна модель, яка описує більшу частину структури атрактору. Щоб отримати більш надійний та ефективний прогноз, в даній роботі вперше в теорії хаотичної динаміки молекул в зовнішньому електромагнітному у полі реалізовані поліноміальна модель, а також модель так званих В-сплайнових апроксимацій [63,66]. Всі описання виконання з використанням комплексу програм "GeoMath-Mol" [333].

## 6.4 Спектроскопія та динаміка двохатомних молекул у резонансному електромагнітному полі

### 6.4.1 Молекула ZrO в електромагнітному полі

В даному підрозділі ми представляємо результати чисельного моделювання часової динаміки для ряду двохатомних молекул ZrO в електромагнітному полі. Електромагнітне поле характеризується параметром:

$$S = cE / 8\pi, \quad (6.20)$$

де  $c$  - швидкість світла, а  $E$  - напруженість поля.

Параметр  $W$  - взаємодія електромагнітного випромінювання з молекулою, має наступний вигляд::

$$W[cm^{-1}] = 120.3(d_0 / r_0)(S / M\omega_e)^{1/2} \quad (6.21)$$

де міжатомна відстань  $r_0$  в  $\text{\AA}$ , дипольний момент  $d_0$  в D,  $\omega_e$  в  $\text{cm}^{-1}$ ,  $M$  в а.у.м., і параметр поля  $S$  в  $\text{GW}/\text{cm}^2$ . У таблиці 2 ми перераховуємо набір молекулярних сталих для молекули ZrO і параметрів електромагнітного поля [126-130].

Таблиця 6.2 - Набір молекулярних сталих для молекули ZrO і параметрів електромагнітного поля.

Параметри	ZrO
$\omega_e = \hbar\Omega (\text{cm}^{-1})$	969.7
$\omega_e x_e = x\hbar\Omega (\text{cm}^{-1})$	6.90
$B_e (\text{cm}^{-1})$	0.423
$D_e (\text{cm}^{-1})$	$3.19 \cdot 10^{-7}$
$d_0 (\text{D})$	2.55
$r_0 (\text{\AA})$	1.72
$M (\text{a.u.m})$	13.58
$W (\text{cm}^{-1})$	15.5-49.1

Відповідний параметр Чирікова [10] в цьому випадку має вигляд:

$$\delta n = 2(Ed/B)^{\frac{1}{2}} \gg 1. \quad (6.22)$$

Типова теоретична залежність поляризації молекули ZrO від часу в поле в хаотичному режимі представлена на рисунку 6.2.

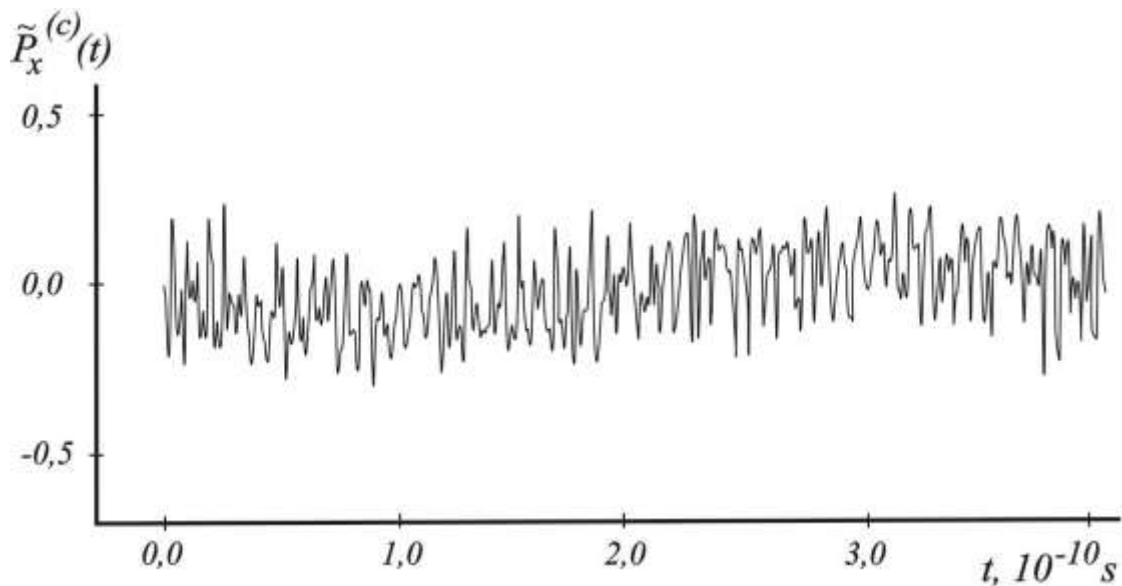


Рисунок 6.2 - Типова теоретична залежність поляризації  $p(t)$  молекули ZrO від часу в лінійно поляризованому полі (параметри див. в тексті)

Поляризація нормована на інтенсивність взаємодії поля з молекулою. Наступним кроком є застосування хаос-геометричного підходу до аналізу часової динаміки молекули, що взаємодіє з резонансним лінійно поляризованим полем. Конкретний крок - це аналіз відповідного часового ряду з  $n=7.6 \cdot 10^3$  та  $\Delta t=5 \cdot 10^{-14}$  s.

У таблиці 6.3 ми перераховуємо обчислені значення кореляційної розмірності  $d_2$ , розмірності атрактора Каплана-Йорка ( $d_L$ ), показники Ляпунова ( $\lambda_i$ ,  $i=1-3$ ), ентропія Колмогорова ( $K_{entr}$ ), та параметр Готвальда-Мельбуерна.

Аналіз представлених даних дозволяє зробити висновки про те, що динаміка молекули ZrO в резонансному лінійно поляризованому електромагнітному полі має елементи детермінованого хаосу (дивний атрактор), і цей висновок повністю узгоджується з результатами моделювання для інших двохатомних молекул [17-22].

Таблиця 6.3 - Кореляційна розмірність  $d_2$ , показники Ляпунова ( $\lambda_i$ ,  $i=1,2$ ), розмірність атрактора Каплана-Йорка ( $d_L$ ), ентропія Колмогорова ( $K_{entr}$ ), параметр Готвальда-Мельбуерна  $K_{GW}$

Молекула	$d_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$d_L$	$K_{entr}$	$K_{GW}$
ZrO	2.76	0.147	0.018	2.53	0.165	0.73

Як приклад використання підходу до прогнозування енергетичних та поляризаційних параметрів молекули, зокрема, часової залежності поляризації від часу на рис.6.3 представлено вихідну теоретичну (суцільна лінія) і прогнозу

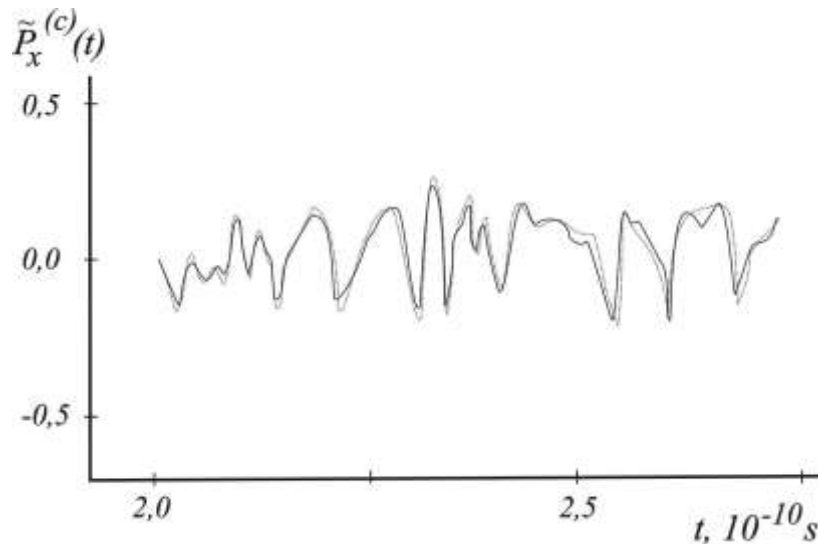


Рисунок - 6.3. Вихідна теоретична (суцільна лінія) і передбачена (пунктирна лінія) лінії залежності  $p(t)$  молекули ZrO в лінійно поляризованому полі. (пунктирна лінія) лінії  $p(t)$  для ZrO в лінійно поляризованому полі

Незважаючи на деяку різницю між прогнозом і фактичними даними, в будь-якому випадку представлені результати можна вважати цілком задовільними

#### 6.4.2 Молекула GeO в електромагнітному полі

Далі представлені результати обчислення поляризаційної динаміки двохатомної молекули GeO в електромагнітному полі (параметри молекули і поля такі:  $\hbar\Omega=985.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $y\hbar\Omega=6.2\text{cm}^{-1}$ ,  $B = 0.48 \text{ cm}^{-1}$ ,  $d_0 = 3.28 \text{ D}$ ,  $M=13.1$  а.е.м.; напруженість поля 2.5-25  $\text{GW/cm}^2$ , відповідно:  $W = 3.39\text{-}10.72\text{cm}^{-1}$ ). Відповідний параметр Чирікова в цьому випадку має вигляд:

$$\delta n = 2(Ed/B)^{\frac{1}{2}} \gg 1.$$

Згідно класико-динамічного трактуванні [41], ці параметри відповідають хаотичного режиму. Принцип квантової механіки, звичайно, входить в змішану інтерпретацію в термінах класичних траєкторій [42]. З одного боку, остаточні відповіді, принаймні, інтуїтивно зрозумілі, з іншого - вони є результатом чисельного аналізу складної молекулярної динаміки, яка включає суперпозицію енергетичних переходів високого порядку, інтенсивна взаємодія нелінійних резонансів і хаотичний рух молекули [41,42,44,46].



На рисунку 6.4 представлено розрахована теоретична залежність поляризації молекули GeO від часу в електромагнітному полі в хаотичному режимі.

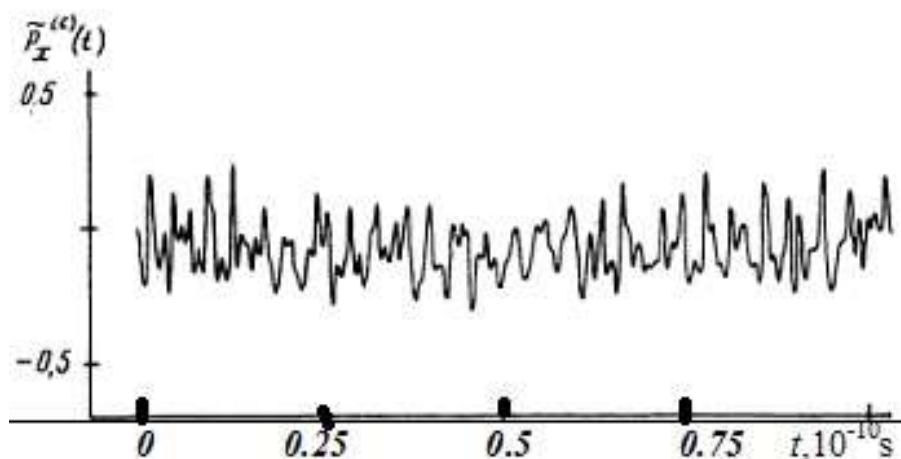


Рисунок 6.4 - Розрахункова характерна залежність поляризації молекули GeO від часу в полі в хаотичному режимі (параметри див. в тексті)

Для проведення чисельного аналізу динаміки системи ми використовували просунуті узагальнені методи, такі як вейвлет-аналіз, мультифрактальний формалізм, підхід взаємної інформації, кореляційний інтегральний аналіз, алгоритм помилкового найближчого сусіда, показники Ляпунова (ПЛ), аналіз, метод сурогатних даних, моделі прогнозування і т. і. [4-16]. Наступним кроком є аналіз відповідного часового ряду (з кроком по часу  $\Delta t = 4 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ ).

У таблиці 6.4 ми перераховуємо обчислені значення кореляційного вимірювання  $d_2$ , розмір вкладення  $d_N$ , які обчислюються на основі алгоритму помилкових найближчих сусідніх точок з урахуванням (%) помилкових точок для різних значень часу запізнювання  $\tau$ . Відповідно до цього в таблиці 6.5 ми перераховуємо обчислені значення розмірності атратора Каплана-Йорка ( $d_L$ ), показники Ляпунова ( $\lambda_i, i=1-3$ ) та ентропію Колмогорова ( $K_{\text{entr}}$ ).

Таблиця 6.4 - Кореляційна розмірність  $d_2$ , розмір вкладення  $d_N$ , які обчислюються на основі алгоритму помилкових найближчих сусідніх точок з урахуванням (%) помилкових точок для різних значень часу запізнювання  $\tau$

$\tau$	$d_2$	$(d_N)$
42	3.04	5 (6.2)
4	2.73	3 (1.1)
6	2.73	3 (1.1)

Таблиця 6.5 - Розмірність атрактору Каплана-Йорка ( $d_L$ ), показники Ляпунова ( $\lambda_i, i=1-3$ ) та ентропія Колмогорова ( $K_{entr}$ )

$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$d_L$	$K_{entr}$
0.146	0.0179	-	2.51	0.16
		0.321		

Аналіз отриманих даних про показники Ляпунова ( $\lambda_i, i=1-3$ ), кореляційну розмірність, розмірність Каплана-Йорка, ентропію Колмогорова та інші інваріанти показує, що динаміка молекули GeO в електричному полі має елементи детермінованого хаосу (дивний атрактор low-D), і цей висновок співпадає якісно із результатами класично-динамічного моделювання [18]. Важливо відзначити, що розмірність Каплана-Йорка менше розмірності вкладення, що підтверджує правильність вибору останнього.

До сих пір ми не ставили питання, яка з молекулярних систем, розташованих у лінійно поляризованому електромагнітному полі проявляє більш хаотичну динаміку, Наступна молекула, а саме PbO, є, як покажуть обчислення найбільш хаотичною із досліджених молекул.

#### 6.4.3 Молекула PbO в електромагнітному полі

Далі представлені результати чисельного моделювання часової динаміки двохатомної молекули PbO в електромагнітному полі. Набір молекулярних констант PbO і параметрів електромагнітного поля наведено в таблиці 6.6. Типова теоретична залежність поляризації молекули PbO від часу в полі в хаотичному режимі абсолютно аналогічна представленим вище залежностям для розглянутих молекул.

Таблиця 6.6 - Набір молекулярних сталих для молекули PbO і електромагнітних параметрів поля

Параметри	PbO
$\omega_e = \hbar\Omega$ (cm <sup>-1</sup> )	721.0
$\omega_e x_e = x\hbar\Omega$ (cm <sup>-1</sup> )	3.54
$B_e$ (cm <sup>-1</sup> )	0.3073
$D_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$2.23 \cdot 10^{-7}$
$d_0$ (D)	6.65
$r_0$ (Å)	1.92
M (a.u.m)	16.86
W (cm <sup>-1</sup> )	6.45-16.08

Дані обчислення, зокрема, для кроків часового ряду з  $n=7.6 \cdot 10^3$  та  $\Delta t=5 \cdot 10^{-14}$  s. У таблиці 6.7 представлені розрахункові значення кореляційної розмірності  $d_2$ , вимір атратора Каплана-Йорка ( $d_L$ ), показники Ляпунова ( $\lambda_i$ ), ентропія Колмогорова ( $K_{entr}$ ), параметр Готвальда-Мельбуерна.

Таблиця 6.7 - Кореляційна розмірність  $d_2$ , показники Ляпунова ( $\lambda_i$ ,  $i=1,2$ ), розмірність атратора Каплана-Йорка ( $d_L$ ), ентропія Колмогорова ( $K_{entr}$ ), параметр Готвальда-Мельбуерна  $K_{GW}$

$d_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$
2.87	0.151	0.0184
$d_L$	$K_{entr}$	$K_{GW}$
2.64	0.169	0.84

Дуже важливо заявити, що динаміка молекули PbO в резонансному лінійно поляризованому електромагнітному полі має елементи детермінованого хаосу (дивного атратора). З одного боку, цей висновок повністю узгоджується з результатами моделювання для інших двохатомних молекул [3,7-11]. З іншого боку, слід зафіксувати посилення спектрального хаосу в досліджуваній молекулі в порівнянні з іншими двоатомними молекулами, зокрема, такими, як такими як, напр., GeO.

Принаймні, про свідчить аналіз даних щодо розрахованих динамічних і топологічних інваріантів (кореляційна розмірність,

розмірність Каплана-Йорка, показники Ляпунова та т. і.) для молекули PbO, яка взаємодіє з резонансним лінійно поляризованим електромагнітним полем. Перші два показники Ляпунова позитивні. Ці свідчать про наявність елементів динамічного хаосу (в дійсності реалізується випадок низькорозмірного атрактору) в поведінці двохатомних молекули, що взаємодіє з електромагнітним полем.

Завершуючи розгляд, констатуємо, що в даному розділі вперше представлені результати обчислень параметрів молекулярної динаміки, динамічних та топологічних інваріантів (кореляційна розмірність, розмірність вкладення, розмірність Каплана-Йорка, показники Ляпунова, ентропія Колмогорова і т.і.) для молекулярних двохатомних систем GeO, ZrO, PbO в лінійно поляризованому електромагнітному полі інтенсивності до 28 ГВт/см<sup>2</sup>; Вперше відкрито явищу хаосу у часових серіях поляризації для молекул, зокрема, ZrO, PbO в лінійно поляризованому електромагнітному полі

## 6.5 Висновки до розділу 6

Основні наукові результати та висновки цього розділу полягають у наступному:

1. Вперше в спектроскопії молекул у зовнішньому електромагнітному полі розроблений новий неемпіричний підхід до обчислення енергетичних, та поляризаційних параметрів двоатомних молекул в інтенсивному електромагнітному полі, який базується на чисельному розв'язанні залежного від часу рівняння Шредінгера з потенціалом двоатомної молекули, розрахованим у наближенні функціоналу густини;

2. Вперше на основі нового підходу отримані дані по енергетичним та спектральним параметрам двоатомних молекул GeO, ZrO, PbO, часовим серіям рядів населеностів коливальних рівнів, наведеної поляризації для GeO, ZrO, PbO в лінійно поляризованому електромагнітному полі інтенсивності до 25 ГВт/см<sup>2</sup>

3. Адаптована нова версія квантово-динамічного формалізму до моделювання хаотичної динаміки двоатомних молекул в інтенсивному електромагнітному полі, який на чисельному розв'язанні залежного від часу рівняння Шредінгера в наближенні функціоналу густини та апараті аналізу моделювання, прогнозування часових рядів поляризаційних та

інших характеристик молекул з використанням таких методів теорії хаосу та динамічних систем як тест Готтвода і Мелбена, метод кореляційного інтегралу, фрактальний та мультифрактальний формалізм, вейвлет-аналіз, алгоритми середньої взаємної інформації, хибних найближчих сусідів, сурогатних даних, методи аналізу на основі показників Ляпунова, ентропії Колмогорова, спектра потужності, моделі нелінійного прогнозу на основі алгоритмів оптимізованих передбачених траєкторій, В-сплайнових апроксимацій тощо.

4. Представлені результати обчислень параметрів молекулярної динаміки, динамічних та топологічних інваріантів (кореляційна розмірність, розмірність Вкладення, розмірність Каплана-Йорка, показники Ляпунова, ентропія Колмогорова і т.і.) для низки молекулярних двохатомних систем GeO, ZrO, PbO в лінійно поляризованому електромагнітному полі інтенсивності до 25 ГВт/см<sup>2</sup>;

5. Вперше відкрито явищу хаосу у часових серіях поляризації для молекулах, зокрема, ZrO, PbO в лінійно поляризованому електромагнітному полі; показано, що перші два показники Ляпунова є позитивними (напр., PbO: кореляційна розмірність 2.87, розмірності Вкладення, Каплана-Йорка (2.64), показники Ляпунова: ++), що є свідченням наявності в динаміці елементів хаосу (низьковимірний атрактор) у взаємодії двохатомних молекул з лінійно поляризованим електромагнітним полем;

6. Вперше розвинуто новий підхід до квантового хаос-геометричного прогнозування часової еволюційної динаміки спектральних та поляризаційних параметрів двоатомних молекул у зовнішньому електромагнітному полі; зокрема, на прикладі ZrO, GeO, PbO в лінійно поляризованому електромагнітному полі інтенсивності до 28 ГВт/см<sup>2</sup> реалізовано модель прогнозування (передбачення) часовим серій рядів населеностів коливальних рівнів, наведеної поляризації, пичому отримані дані є обґрунтованим підтвердженням можливості розвитку та практичного застосування прогностичних моделей теорії хаосу та динамічних систем у надійному кількісному еволюційному прогнозуванні енергетичних та поляризаційних параметрів двоатомних молекул в спектроскопії молекул у зовнішньому електромагнітному полі.

Основні наукові результати, викладені в даному розділі, опубліковано в роботах: [247-251, 254, 263, 270, 271, 274, 275, 278-280].

## ВИСНОВКИ

Представлені в книзі нові підходи, методи та моделі і отримані на їх основі оригінальні наукові результати в сукупності закладають основи нового наукового напрямку в теоретичній молекулярній оптиці та спектроскопії, зокрема, теоретичної кооперативної спектроскопії та нелінійної квантової динаміки молекулярних систем у вільному стані та в інтенсивному зовнішньому електромагнітному полі з урахуванням ефектів кореляції, хаосу та комбінованих е- $\gamma$ -коливально-ротаційно ядерних переходів

Основні наукові результати, данні та висновки, викладені у книзі, полягають у наступному:

1. Вперше в спектроскопії двоатомних (багатоатомних) молекул у вільному стані розвинений новий кооперативний теоретичний підхід до розрахунку електронної структури, енергетичних та спектральних параметрів, коливальної структури в фотоелектронних спектрах молекул, який базується на стандартному формалізмі методу функцій Гріна і квазічастинкової Фермі-рідинній теорії функціонала густини із забезпеченням кількісно послідовного та кількісно прецизійного урахування складних обмінно-кореляційних ефектів, у тому числі, ефектів поляризаційної взаємодії, екранування валентних квазічастинок, енергетичної залежності масового оператора квазічастинок тощо:

2. В рамках нового комбінованого підходу функцій Гріну та квазічастинкової версії ФГ розвинута нова ефективна процедура опису функції густини станів, яка описує коливальну структуру в молекулярних фотоелектронних спектрах, яка з прийнятною точністю апроксимується з використанням декількох констант зв'язку вже в одноквазічастинковому наближенні, проте на відміну від стандартного версії типу Седербаум-Домске обчислювальна процедура істотно спрощена за рахунок використання квазічастинкового формалізму теорії ФГ.

3. В рамках нового комбінованого підходу функцій Гріну та квазічастинкової версії ФГ розроблені нові ефективні процедури обчислення вертикальних потенціалів іонізації, спектроскопічних

факторів, сталих зв'язку та параметрів коливальної структури фотоелектронних спектрів двоатомних молекул причому, як показують подальші тестові обчислення для ряду молекулярних систем, зокрема, двоатомних молекул  $N_2$ , CO, CH, HF, на відміну від стандартних версій типу Хартрі-Фока-Рутаана, функцій Гріна тощо послідовне та ефективне урахування ефектів кореляції і реорганізації в рамках комбінованої теорії призводить до досить істотного поліпшення згоди теоретичних та і експериментальних даних.

4. Вперше в спектроскопії двоатомних (багатоатомних) молекул у вільному стані розвинений новий теоретичний нерелятивістський підхід до розрахунку електронної структури, енергетичних та спектральних параметрів, потенційних енергетичних кривих, молекулярних сталих, в основі якого лежить нова версія формалізму багаточастинкової теорії збурень із оптимізованим квазічастинковим фермі-рідинним наближенням функціоналу густини та послідовним, кількісно прецизійним урахуванням складних багаточастинкових обмінно-поляризаційних поправок, у тому числі, поправок за рахунок поляризаційної взаємодії, екранування валентних квазічастинок, енергетичної залежності масового оператора квазічастинок тощо.

5. В межах нового підходу до опису електронної структури молекул на основі нового формалізму багаточастинкової теорії збурень із оптимізованим квазічастинковим фермі-рідинним наближенням функціоналу густини розвинуто та адаптовано ефективну процедуру побудови оптимізованого одноквазічастинкового уявлення й відповідно оптимізованих базисів квазічастинкових орбіталей за умови максимального дотримання фундаментального принципу калібрувальної інваріантності та мінімізації внеску калібровочно-неінваріантних обмінно-поляризаційних фейнманівських діаграм другого порядку теорії збурень в амплітуди радіаційних переходів в спектрі двоатомних молекул.

6. Новий теоретичний підхід до розрахунку електронної структури до розрахунку енергетичних та спектральних параметрів, потенційних енергетичних кривих, молекулярних сталих молекул узагальнено на релятивістський випадок за рахунок урахування релятивістських поправок

до енергії двоатомних молекул в рамках теорії збурень в наближенні Брейта-Паулі.

7. Як приклад застосування нового комбінованого підходу функцій Гріну та квазічастинкової версії ФГ проведені тестові обчислення енергетичних та спектральних параметрів для ряду атомних систем (з метою перевірки якості базису орбіталей, ефективності нових схем урахування обмінно-кореляційних поправок), зокрема, сили осциляторів для переходів 3s-3p, 3p-3d в Na-подібних атомних іонах SVI, CIVII, редукованих дипольних матричних елементів для атомів лужних елементів, спектроскопічних факторів  $F^*$  для зовнішніх оболонок деяких атомів, зокрема, Ar, Xe, Ra тощо й показано, отримані результати мають точність не гірше точності найбільш потужних багаточастинкових версій теорії збурень в теорії атомних систем;

8. На основі нового комбінованого підходу функцій Гріну та квазічастинкової версії ФГ та теорії збурень проведені обчислення енергій зв'язку, і рівноважних відстань, спектроскопічні фактори остовних ( $F_{sp}^c$ ) і валентних оболонок ( $F_{sp}^V$ ) для молекул  $C_2, N_2, O_2, F_2$ , а також дімерів інертних газів Ar, Kr, Xe і проведено докладне порівняння з іншими версіями методу ФГ, зокрема, стандартних варіантів ДВ- $X_\alpha$ , ДВ- $X_\alpha$  (ПС), МТО і показано, що внески як більш вагомих внутріостовних кореляцій, так й внутрівалентних є надто важливими для досягнення адекватного ступеню опису параметрів молекул; також аналіз отриманих даних вказує на наявність сильних кореляційних ефектів для важких молекул, зокрема, можливу колективізацію оболонок  $n\delta_g^2$ , наявність «тіньових» станів в молекулах, з якими відбувається сильне змішування і яким передається сила вихідного рівня, «частина спектрофактору» ( $1 - F_{sp}$ );

9. На основі нового комбінованого підходу функцій Гріну та квазічастинкової версії ФГ проведені обчислення вертикальних потенціалів іонізації, констант зв'язку та коливальної структури фотоелектронних спектрів ряду молекулярних систем, зокрема, двоатомних молекул  $N_2, CO, CH, HF$  і проведено докладне порівняння деяких наявних даних з даними стандартних теорії типу Хартрі-Фока, методу multi-configuration electron propagator (MCEP) та розширеною



теорією на основі теореми Кумпанса (ЕКТ) з використанням багатоконфігураційних self-consistent field хвильових функцій з різними наборами базисних функцій; показано, що послідовний максимально прецизійний урахування обмінно-кореляційних ефектів, ефектів реорганізації в рамках комбінованої теорії призводить до досить істотного поліпшення згоди теоретичних та експериментальних даних як по потенціалам іонізації, так й фотоелектронним спектрам взагалі.

10. На основі нового комбінованого підходу функцій Гріну та квазічастинкової версії ФГ та теорії збурень проведені обчислення енергетичних та спектральних параметрів, молекулярних сталих  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $\omega_e y_e$ ,  $B_e$ ,  $\omega_e z_e$ ,  $\alpha_e$ ,  $\gamma_e$ , дипольних моментів, радіаційних ширин для цілої низки станів (напр.,  $^1\Sigma_g^+$ ,  $(1)^1\Pi_u(B)$ ,  $(2)^1\Sigma_g^+(1)$ ,  $(2)^1\Pi_u(C)$ ) двоатомних молекул з атомами лужних елементів, зокрема, Na, Cs, Rb, Cs а також релятивістських поправок для молекули AgH і проведено докладне порівняння деяких наявних даних з даними стандартних теорії типу Хартрі-Фока з урахуванням взаємодії конфігурацій, методу зв'язаних кластерів, методу валентних зв'язків, тощо;

Показано, що послідовний максимально прецизійний урахування обмінно-кореляційних ефектів, ефектів реорганізації в рамках комбінованої теорії призводить до досить істотного поліпшення згоди теоретичних та експериментальних даних щодо енергетичних та спектральних параметрів, молекулярних сталих  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $\omega_e y_e$ ,  $B_e$ ,  $\omega_e z_e$ ,  $\alpha_e$ ,  $\gamma_e$ , дипольних моментів, радіаційних ширин; частина спектральних даних отримана в даній роботі вперше.

11. Розглянуто кількісно послідовний, квантово-механічний підхід в спектроскопії кооперативних електрон- $\gamma$ -коливально-ротаційно-ядерних переходів в спектрах двоатомних та багатоатомних молекул, обумовлених зміною коливального (в загальному випадку, електронно-коливально-ротаційного) стану молекулярної системи при випромінюванні (поглинанні) гамма кванта ядром, включаючи актуальний в даний час клас проблем, пов'язаних із зовнішнім впливом полем лазерного (разерного, гразерного) випромінювання.

12. Запропоновано новий метод розрахунку спектра  $\gamma$  випромінювання і поглинання ядра в молекулярних системах,

ймовірностей коливально-ядерних переходів при  $\gamma$  випромінюванні поглинанні ядра в молекулі, який узагальнює відому модель Letokhov-Minogin (спрощене осциляторне наближення), Glushkov-Khetselius et al (на основі наближення модельного потенціалу типу Simons-Parr-Finlan) і базується на використанні оптимізованої фермі-рідинної версії методу функціонала густини Кона-Кема для опису електронної структури молекул.

13. В рамках нового підходу проведені тестові обчислення спектрів гамма випромінювання і поглинання ядра (ймовірності коливально-ротаційно-гамма-ядерних переходів), зокрема, для молекул  $\text{H}^{127}\text{I}$  (енергія гамма- переходу в ядрі  $^{127}\text{I}$ :  $E_{\gamma}^{(0)}=203$  кєВ),  $\text{H}^{79}\text{Br}$  (енергія гамма- переходу в ядрі  $^{79}\text{Br}$   $E_{\gamma}^{(0)}= 217$  кєВ),  $^{85}\text{Rb}$   $^{133}\text{Cs}$ , (енергія гамма- переходу в ядрі  $^{133}\text{Cs}$   $E_{\gamma}^{(0)}= 81$  кєВ) та інших; обчислення показали, що отримані в даній роботі дані по ймовірностям для молекули  $\text{H}^{127}\text{I}$  перевищують відповідні оцінки Letokhov-Minogin в середньому на 10%, але є меншими (5%) у порівнянні з оцінками Glushkov-Khetselius et al; у випадку дімерів лужних елементів вказано на принципово нові можливості розвитку кооперативної лазерної е- $\gamma$ -коливально-ротаційно-ядерної спектроскопії ультрахолодних (кріогенна рібергівська плазма) лужних атомів та дімерів у рідбергівських станах.

14. В рамках нового підходу проведені тестові обчислення ймовірностей коливально- ротаційно- ядерних переходів при  $\gamma$  випромінюванні та поглинанні ядром  $^{188}\text{Os}$  ( $E_{\gamma}^{(0)}= 155$  кєВ) у молекулі  $\text{OsO}_4$  і при гамма випромінюванні і поглинанні ядром  $^{191}\text{Ir}$  ( $E_{\gamma}^{(0)}= 82$  кєВ) у молекулі  $\text{IrO}_4$ ; показано, що отримані нами значення ймовірностей коливально-ядерних переходів при  $\gamma$  випромінювання і поглинання ядра  $^{188}\text{Os}$  у молекулі  $\text{OsO}_4$  виявляються більшими (і, мабуть, більш точними) в порівнянні з оцінками Letokhov-Minogin в середньому на 10%; Дані для ймовірностей коливально-ядерних переходів при  $\gamma$  випромінюванні і поглинанні ядром  $^{191}\text{Ir}$  в  $\text{IrO}_4$  отримані вперше.

15. Розвинуті нові методи обчислення спектрів гамма-випромінювання і поглинання ядром (ймовірностей коливально-ротаційно-ядерних переходів) в дво- та багато-атомних молекулах (у сукупності закладають основи нового напрямку в теоретичній спектроскопії молекул,

що лежить на стику квантової теорії випромінювання, спектроскопії молекул, атомної оптики і теорії ядра, а саме: лазерної (разерної, гразерної) електрон- $\gamma$ - ядерної спектроскопії молекул.

16. Вперше в спектроскопії молекул у зовнішньому електромагнітному полі розроблений новий неемпіричний підхід до обчислення енергетичних, та поляризаційних параметрів двоатомних молекул в інтенсивному електромагнітному полі, який базується на чисельному розв'язанні залежного від часу рівняння Шредінгера з потенціалом двоатомної молекули, розрахованим у наближенні функціоналу густини;

Вперше на основі нового підходу отримані дані по енергетичним та спектральним параметрам двоатомних молекул GeO, ZrO, PbO, часовим серіям рядів населеності коливальних рівнів, наведеної поляризації для GeO, ZrO, PbO в лінійно поляризованому електромагнітному полі інтенсивності до 28 ГВт/см<sup>2</sup>

17. Адаптована нова версія квантово-динамічного формалізму до моделювання хаотичної динаміки двоатомних молекул в інтенсивному електромагнітному полі, який на чисельному розв'язанні залежного від часу рівняння Шредінгера в наближенні функціоналу густини та апараті аналізу моделювання, прогнозування часових рядів поляризаційних та інших характеристик молекул з використанням таких методів теорії хаосу та динамічних систем як тест Готтвода і Мелбена, метод кореляційного інтегралу, фрактальний та мультифрактальний формалізм, вейвлет-аналіз, алгоритми середньої взаємної інформації, хибних найближчих сусідів, сурогатних даних, методи аналізу на основі показників Ляпунова, ентропії Колмогорова, спектра потужності, моделі нелінійного прогнозу на основі алгоритмів оптимізованих передбачених траєкторій, B-сплайнових апроксимацій тощо.

18. Представлені результати обчислень параметрів молекулярної динаміки, динамічних та топологічних інваріантів (кореляційна розмірність, розмірність Вкладення, розмірність Каплана-Йорка, показники Ляпунова, ентропія Колмогорова і т.і.) для низки молекулярних двоатомних систем GeO, ZrO, PbO в лінійно поляризованому електромагнітному полі інтенсивності до 28 ГВт/см<sup>2</sup>; Вперше відкрито

явищу хаосу у часових серіях поляризації для молекулах, зокрема, ZrO, PbO в лінійно поляризованому електромагнітному полі; показано, що показник Chirikov значно перевищує 1, перші два показники Ляпунова є позитивними (напр., PbO: кореляційна розмірність 2.87, розмірності Вкладення, Каплана-Йорка (2.64), показники Ляпунова: ++), що є свідченням наявності в динаміці елементів хаосу (низьковимірний атрактор) у взаємодії двоатомних молекул з лінійно поляризованим електромагнітним полем.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Wilson S. Handbook on Molecular Physics and Quantum Chemistry. Wiley. Chichester, 2003.
2. Grant I.P. Relativistic Quantum Theory of Atoms and Molecules // Theory and Computation. Springer Series: Atomic, Optical, and Plasma Physics. Berlin: Springer. Vol 40. Pp. 587-626.
3. Simons G. Quantum Chemistry. / Edited by Simons G., Parr R.G. N.Y.: Academic Press, 2016. Pp.480.
4. Parpia F.A., Froese-Fischer C., Grant I.P. Generalized relativistic atomic structure package: GRASP. // Comp. Phys. Commun., 1996. Vol. 94. №2. Pp. 249-270.
5. Glushkov A.V. Relativistic Quantum theory. Quantum mechanics of atomic systems. Odessa: Astroprint, 2008.
6. Khetselius O.Yu. Quantum structure of electroweak interaction in heavy finite Fermi-systems. Odessa: Astroprint, 2011.
7. Methods of computational mathematics and mathematical physics. / Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Svinarenko A.A., et al. Odessa: TES, 2015. Pp.1.
8. Huber, K.P.; Herzberg, G. Molecular spectra and molecular structure. New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1979. Part 4.
9. Bartlett R.J. Musiał M.N. Coupled-cluster theory in quantum chemistry // Rev. Mod. Phys., 2007. Vol. 79. Pp. 291-328.
10. Bartlett R.J., Bellum J.C., Brändas E.J. The treatment of correlation effects in second-order properties // Int. J. Quant. Chem., 2009. Vol. S7. Pp. 449 – 462.
11. Rittby M., Elander N., Brändas E. Exterior complex scaling - a calculation of shape resonances in the  $A^1\Pi$  state of  $CH^+$  using a realistic numeric potential. // Chem. Phys., 1984. Vol. 87. №1. Pp. 55-62.
12. Green's function method in quantum chemistry: New numerical algorithm for the Dirac equation with complex energy and Fermi-model nuclear potential. / Glushkov A.V., Malinovskaya S.V., Sukharev D.E. et al // Int. Journ.Quant.Chem, 2009. Vol. 109. Pp. 1717-1727.
13. Frontiers in Quantum Methods and Applications in Chemistry and Physics. / Glushkov A.V., Svinarenko A.A., Khetselius O.Y. et al. Series: Progress in Theoretical Chemistry and Physics; edited by: Nascimento M., Maruani J., Brändas E. et al. Cham: Springer. Vol 29.

- Pp. 197-217.
14. Khetselius O.Yu. Relativistic perturbation theory calculation of the hyperfine structure parameters for some heavy-element isotopes // *Int Journ Quant Chem*, 2009. Vol. 109. Pp. 3330-3335.
  15. Glushkov A.V., Ivanov L.N., Ivanova E.P. Radiation decay of atomic states. Generalized energy approach. // *Autoionization Phenomena in Atoms*. Moscow: State Univ, 1986.
  16. Relativistic Fock Space Coupled Cluster Method for Many-Electron Systems: Non-Perturbative Account for Connected Triple Excitations. / Oleynichenko A.V., Zaitsevskii A., Skripnikov L.V. et al // *Symmetry*, 2020. Vol. 12 Pp. 1101.
  17. Köppel H., Domcke W., Cederbaum L.S. Green's function method in quantum chemistry. // *Adv. Chem. Phys.*, 1984. Vol. 57. Pp. 59-132.
  18. Dahlen N.E., van Leeuwen R. Self-consistent solution of the Dyson equation for atoms and molecules within a conserving approximation. // *J. Chem. Phys.*, 2005. Vol. 122. Pp. 164102
  19. Stan A., Dahlen N.E., van Leeuwen R. Levels of self-consistency in the GWGW approximation. // *J. Chem. Phys.*, 2009. Vol. 130. Pp. 114105.
  20. Morrison R.C., Liu G. Extended Koopmans' Theorem: Approximate Ionization Energies from MCSCF Wave Functions. // *J. Comput. Chem.*, 1992. Vol. 13. Pp. 1004-1010.
  21. Glushkov A.V., New approach to theoretical definition of ionization potentials for molecules on the basis of Green's function method // *Journ. of Phys. Chem.*, 1992. Vol. 66. Pp. 2671-2677.
  22. Calculation of alkaline metal dimers in terms of model perturbation theory. / Glushkov, A.V., Malinovskii, A.V., Efimov, V.A. et al // *J. Struct. Chem.*, 1988. Vol. 39 № 2. Pp. 179-185.
  23. Calculation of spectroscopic characteristics of alkali-metal dimers on the basis of a model perturbation theory. / Glushkov, A.V., Efimov, V.A., Gopchenko, E.D. et al // *Optika i Spekr.*, 1998. Vol. 84 №5. Pp. 747.
  24. Green's function method in quantum chemistry: New numerical algorithm for the Dirac equation with complex energy and Fermi-model nuclear potential./ Glushkov A.V., Malinovskaya S.V., Sukharev D.E. et al // *Quant Chem*, 1989. Vol. 109. Pp. 1717-1727.
  25. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. // *Phys. Rev.*, 1964. Vol. 136. Pp. B864– B871.

26. Kohn W., Sham L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. // *Phys. Rev.*, 1965. Vol. 140. Pp. A1133–A1138.
27. Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. // *Phys. Rev. A*, 1988. Vol. 38. Pp. 3098–3100.
28. Migdal A.B. *Theory of Finite Fermi Systems and Applications to Finite Nuclei*. Moscow: Nauka, 1982.
29. Rho M. Effective field theories, Landau-Migdal Fermi liquid theory, and effective chiral Lagrangians for nuclear matter. // *Phys. Atom. Nuclei.*, 2001. Vol. 64. Pp. 637–651.
30. Furnstahl R. J. *Extended Density Functionals in Nuclear Structure Physics* / Edited by Lalazissis G.A., Ring P., Vretenar D. Berlin: Springer, 2004. Vol. 641. Pp. 1-30.
31. Glushkov A.V. *Relativistic and Correlation Effects in Spectra of Atomic Systems*. Odessa: Astroprint, 2006.
32. Pyykkö P., Desclaux J. Dirac–Fock one-centre calculations. The molecules BH, AlH, GaH, InH and TlH. // *Chem. Phys. Lett.*, 1976. Vol. 42. Pp. 545–549.
33. Khetselius O. Yu. Optimized relativistic many-body perturbation theory calculation of wavelengths and oscillator strengths for Li-like multicharged ions. // *Adv Quant Chem*. Amsterdam: Elsevier., 2019. Vol. 78. Pp. 223-251. <https://doi.org/10.1016/bs.aiq.2018.06.001>
34. Johnson W., Sapistein J., Blundell S. Finite basis sets for the Dirac equation constructed from B splines. // *PhysRevA*, 1988. Vol. 37. Pp. 307-315.
35. Laughlin C., Victor G.A. Model-Potential Methods. // *Adv Atom Mol Phys*, 1989. Vol. 25. Pp. 163.
36. *Molecular Photoelectron Spectroscopy* / Turner D., Baker C., Baker A., et al. New York: Wiley, 1997. 540P.
37. Haberland H. , *Excited states in Chem.Phys/* Edited by H. Haberland, Y.T. Lee, P.E. Siska // V.2. Ed.J.W. Mc Gowan, *Adv. Chem. Phys.*, 2011. Pp. 457-478.
38. Le Roy R.J., *Equilibrium structures of molecules/* Edited by Demaison J., Csaszar A.G. London: Taylor & Francis, 2011. Ch.6.
39. Feller D., Davidson E.R. An approximation to frozen natural orbitals through the use of the Hartree-Fock exchange potential // *J Chem Phys*, 1989 Vol. 74. Pp.39-77.

40. Dietz K., Heß B.A. Single particle orbitals for configuration interaction derived from quantum electrodynamics. // *Phys Scripta*, 1989. Vol. 39. Pp. 682-688.
41. Precision lifetime measurements of  $6p^2P_{1/2,3/2}$  states in atomic cesium./ Rafac R., Tanner C., Livingston A. et al // *Phys. Rev. A.*,1994. Vol. 50. Pp. 1976-1979.
42. Safronova U.I., Johnson W., Derevianko A. Relativistic many-body calculations of energy levels, hyperfine constants, electric-dipole matrix elements, static polarizabilities for alkali-metal atoms. // *Phys. Rev. A.*, 1999. Vol. 60. Pp. 4476-4486.
43. Sapirstein J., Cheng K.T. Calculation of radiative corrections to E1 matrix elements in the neutral alkali metals. // *Phys Rev A*, 2005. Vol. 71. Pp. 022503.
44. Theoretical Spectroscopy of Rare-Earth Elements Spectra and Autoionization Resonance. // *Rare Earth Element.* / Svinarenko A.A., Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., et al; edited by: Jose E.A. Orjuela: InTech, 2017. Pp. 83-104. <https://doi.org/10.5772/intechopen.69314>.
45. Recent Studies in Perturbation Theory // *Recent Studies in Perturbation Theory* / Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Svinarenko A.A., et al; edited by: Dimo I. Uzunov. Orjuela: InTech, 2017. Pp. 131-150 .
46. Khetselius O.Yu. Relativistic Calculating the Spectral Lines Hyperfine Structure Parameters for Heavy Ions. *AIP Conf Proc*, 2008. Vol. 1058. Pp. 363-365.
47. Khetselius O.Yu. Relativistic calculation of the hyperfine structure parameters for heavy elements and laser detection of the heavy isotopes. // *Phys Scripta*, 2009. Vol. 135. Pp. 014023.
48. Laser spectroscopy of narrow doubly excited autoionizing states of ytterbium atoms / Bekov G.I., Vidolova-Angelova E., Ivanov L.N. et al // *JETP*,1981. Vol. 80 № 3. Pp. 866.
49. Consistent quantum approach to new laser-electron-nuclear effects in diatomic molecules / Glushkov A.V., Malinovskaya S.V., Shpinareva I.M. // *J Phys: Conf Ser*, 2006. Vol. 35. Pp. 420-424.
50. Glushkov A.V., Ivanov L.N., Letokhov V.S. Nuclear quantum optics. Preprint of Institute for Spectroscopy of the USSR Academy of Sciences. ISAN. Moscow:Troitsk.
51. Glushkov A.V., Ivanov L.N. Shift and deformation of radiation atomic lines in the laser emission field. Multiphoton processes. Preprint of



- Institute for Spectroscopy of the USSR Academy of Sciences. Moscow: Troitsk ISAN, 1992. AS № 3.
52. High Order Corrections in the Relativistic Perturbation Theory with the Model Zeroth Approximation, Mg-Like and Ne-Like Ions. / Ivanova E.P., Ivanov L.N., Glushkov A.V. et al. *Phys Scripta*, 1985. Vol. 32. Pp. 513-522.
  53. Ivanova E.P., Glushkov A.V. Theoretical investigation of spectra of multicharged ions of F-like and Ne-like isoelectronic sequences. // *J Quant Spectr Rad Transfer*, 1986. Vol. 36. Pp. 127-145.
  54. Glushkov A.V., Ivanov L.N. Radiation decay of atomic states: atomic residue polarization and gauge noninvariant contributions. // *Phys Lett A*, 1992. Vol. 170. Pp. 33-36.
  55. Glushkov A.V., Ivanov L.N. DC strong-field Stark effect: consistent quantum-mechanical approach. // *J Phys B: At Mol Opt Phys*, 1993. Vol. 26. Pp. 379-386.
  56. Glushkov A.V. Advanced Relativistic Energy Approach to Radiative Decay Processes in Multielectron Atoms and Multicharged Ions. // *Quantum Systems in Chemistry and Physics: Progress in Methods and Applications. Series: Progress in Theoretical Chemistry and Physics*; edited by: Nishikawa K., Maruani J., Brandas E. et al. Dordrecht: Springer, 2012. Vol. 26. Pp. 231-252.
  57. Glushkov A.V. Multiphoton spectroscopy of atoms and nuclei in a laser field: relativistic energy approach and radiation atomic lines moments method. // *Adv Quant Chem. Elsevier*, 2019. Vol. 78. Pp. 253-285. <https://doi.org/10.1016/bs.aiq.2018.06.004>
  58. Glushkov A.V., Malinovskaya S.V., Filatov V.V. S-Matrix formalism calculation of atomic transition probabilities with inclusion of polarization effects. // *Sov Phys Journal*, 1989. Vol. 32 № 12. Pp. 1010-1014.
  59. Kvasikova A.S. New generalized Simons-Parr-Finlan approach to construction of the diatomic potential curves and computing molecular constants // International Conference “Quantum Geometry, Dynamics and Spectroscopy”. Odessa, 2015. Pp.60.
  60. New quantum approach to determination of the molecular spectral constants and probabilities for cooperative vibration-rotation-nuclear transitions in spectra of diatomics and the hadronic molecules/ Kvasikova A.S., Dubrovskaya Yu.V., Kuznetsova A.A., et al // *Photoelectronics.*, 2016. Vol.25. Pp.101-107.

61. Luh W.-T., Bahns J.T. Direct excitation studies of the diffuse bands of alkali metal dimers // *J.Chem.Phys.* , 1988. Vol.88 № 4. Pp.2235-2244.
62. Aymar M., Dulieu O. Calculation of accurate permanent dipole moments of the lowest  $\Sigma+1,3\Sigma+1,3$  states of heteronuclear alkali dimers using extended basis sets // *J. Chem. Phys.*, 2005. Vol.122. Pp. 204-302.
63. Derevianko A., Babb J., Dalgarno A. High-precision calculations of van der Waals coefficients for heteronuclear alkali-metal dimers // *Phys. Rev. A.*, 2001. Vol.63. Pp.052704.
64. Fedorov A., Derevianko A., Varganov S. Accurate potential energy, dipole moment curves, and lifetimes of vibrational states of heteronuclear alkali dimers // *Communication.*, 2016. Pp. 38.
65. Kotochigova S., Tiesinga E. Ab initio relativistic calculation of the RbCs molecule (the relativistic configuration-interaction valence-bond method) // *J. Chem. Phys.*, 2005. Vol.123. Pp.174-304.
66. Kotochigova S., Julienne P.S., Tiesinga E., Ab initio calculation of the KRb dipole moments // *Phys. Rev. A.*, 2003. Vol.68. Pp. 022501.
67. Frauss M., Stevens W.J. Effective core potentials and accurate energy curves for Cs<sub>2</sub> and other alkali diatomics // *J.Chem.Phys.* , 1990. Vol.93. Pp. 4236-4242.
68. Smirnov A.D., Calculation of radiative parameters for electron transition B1Π-X1Σ<sup>+</sup> in molecule of KRb // *Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.*, 2015. №6. Pp. 52-62.
69. Smirnov A.D., Calculation of spectroscopic constants for the electronic states (2)1Σ<sup>+</sup> g , (1)1Πu(B), (1)1Πg, (2)1Πu(C) of the rubidium dimer // *Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.*, 2010. № 4. Pp. 60-72.
70. Смирнов А.Д., Расчет спектроскопических постоянных для основных электронных состояний молекул KRb и RbCs // *Журн. структ. химии.*, 2003. Т. 44. № 5. С. 46–50.
71. Смирнов А.Д., Расчет спектроскопических постоянных для основных электронных состояний молекул CsK, CsLi и RbLi // *Журн. структ. химии.*, 2007. Т. 48. № 1. С. 15–20.
72. Theoretical study of the lowest states of CsH and Cs<sub>2</sub> / Jeung G., Spiegelmann F., Daudey J.P. et al. // *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 1983. Vol.16. Pp.2659-2668.

73. Ravaine B., Porsev S.G., Derevianko A. Marked influence of the nature of the chemical bond on CP-violating signature in molecular ions  $\text{HBr}^+$  and  $\text{HI}^+$  // *Phys. Rev. Lett.*, 2005. Vol.94. Pp.013001.
74. Импульсные CO<sub>2</sub>-лазеры и их применение для разделения изотопов/Велихов Е.П., Баранов В.Ю., Летохов В.С.и др. Москва.: Наука, 1983. С. 380.
75. Letokhov V.S., On possibility of isotopes separation by methods of resonant photoionization of atoms and photodissociation of molecules by laser radiation // Preprint of Physical Institute of USSR Academy of Sciences. Moscow: FIAN, 1969. Vol. № 1-69. Pp.1-72;
76. Letokhov V.S., Ivanov, L.N., Glushkov, A.V. Laser separation of heavy lanthanides and actinides isotopes: Autoionization resonances and decay in electric field // Preprint of Institute for Spectroscopy of the USSR Academy of Sciences. Troitsk, 1992. Vol. AS №5 Pp.1-18.
77. Глушков А.В., Оптимальные лазерные методы разделения изотопов и ядерных изомеров (физика процессов) Одесса: Астро-принт., 2013. С. 350.
78. Гольданский В.И., Летохов В.С. О воздействии лазерным излучением на процессы распада ядер// *ЖЭТФ.*, 1974. Т.67. С.513-516.
79. Baldwin G.G., Salem J.C., Goldansky V.I. Approaches to development of gamma ray lasers // *Rev.Mod.Phys.* , 1981. Vol.53, №4. Pp. 687-742.
80. Летохов В.С., Применение лазеров в ядерно-физических исследованиях // *Применение лазеров в атомной, ядерной и молекулярной физике*; ред.: Прохоров А.М., Летохов В.С. Москва: Наука,1979. С.413-426.
81. Sabin, E. *Advances in Quantum Chemistry: Current Trends.* / Edited by J. Sabin, E. Brandas. Wiley, 2011. Pp. 228
82. A.Vértes, S.Nagy *Handbook of Nuclear Chemistry.* / Edited by A.Vértes, S.Nagy, Z.Klencsár et al. Springer, 2010.
83. Летохов В.С., Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах. Москва: Наука,1983. 408С.
84. Glushkov A.V., Ivanov L.N., Letokhov V.S. Nuclear quantum optics // Preprint of Inst. of Spectroscopy, USSR Acad. Sci. Moscow : ISAN, 1991. Vol.AS №4 Pp.1-16.
85. Ivanov L.N., Letokhov V.S. Spectrum of electron-nuclear gamma transitions of a nucleus in an atom. *JETP*, 1975. Vol. 68. Pp. 1748-1760.

86. Letokhov V.S., Minogin V. Spectrum of gamma transitions of a nucleus in a diatomic molecule. // JETP, 1976. Vol. 70. Pp. 794-804.
87. Letokhov V.S., Minogin V. Spectrum of gamma transitions of a nucleus in symmetric polyatomic molecule. // JETP, 1975. Vol. 69. Pp. 1569-1581.
88. Letokhov V.S., Minogin V.G., Pavlik B.D. Cooling and trapping of atoms and molecules by resonant laser-field. // Optics Comm., 1976. Vol. 19. Pp. 72-76.
89. Letokhov V.S. On possibility of isotopes separation by methods of resonant photoionization of atoms and photodissociation of molecules by laser radiation // Preprint of Physical Institute of USSR Academy of Sciences. Moscow: FIAN, 1969. Vol. №1-69. Pp.1-72.
90. Letokhov V.S., Ivanov, L.N., Glushkov, A.V. Laser separation of heavy lanthanides and actinides isotopes: Autoionization resonances and decay in electric field // Preprint of Institute for Spectroscopy of the USSR Academy of Sciences. Troitsk, 1991. Vol. AS №5. Pp.1-18.
91. Glushkov A.V. Spectroscopy of cooperative muon-gamma-nuclear processes: Energy and spectral parameters // J Phys: Conf Ser: 397, 2012 Pp. 012011.
92. Glushkov A.V. Spectroscopy of atom and nucleus in a strong laser field: Stark effect and multiphoton resonances. // J Phys: Conf Ser: 548, 2012. Pp. 012020.
93. Khetselius O. Yu. Spectroscopy of cooperative electron-gamma-nuclear processes in heavy atoms: NEET effect. // J Phys: Conf Ser: 397, 2012. Pp. 012012.
94. Khetselius O.Yu. Relativistic Energy Approach to Cooperative Electron- $\gamma$ -Nuclear Processes: NEET Effect. // Quantum Systems in Chemistry and Physics. Series: Progress in Theoretical Chemistry and Physics; edited by: Nishikawa K., Maruani J., Brändas E. et al. Dordrecht: Springer, 2012. Vol. 26. Pp. 217-229.
95. Malinovskaya S.V., Glushkov A.V., Khetselius O.Y. New Laser-Electron Nuclear Effects in the Nuclear  $\gamma$  Transition Spectra in Atomic and Molecular Systems. // Frontiers in Quantum Systems in Chemistry and Physics Series: Progress in Theoretical Chemistry and Physics; edited by: Wilson S., Grout P., Maruani J. et al. Dordrecht: Springer, 2008. Vol. 18. Pp. 525-541.
96. Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Malinovskaya S.V. Optics and

- spectroscopy of cooperative laser-electron nuclear processes in atomic and molecular systems – new trend in quantum optics. // *Europ. Phys. Journ. ST*, 2008. Vol. 160. Pp. 195-204.
97. Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Malinovskaya S.V. Spectroscopy of cooperative laser–electron nuclear effects in multiatomic molecules. // *Molec. Phys.*, 2008. Vol. 106. Pp. 1257-1260.
  98. New optimal schemes of the laser photo ionization technologies for cleaning the semiconductor materials and preparing the films of pure composition at atomic level / Glushkov A.V., Lepikh Ya.I., Ambrosov S.V. et al // *Ukrainian Journ.Phys.*, 2008. Vol.53 № 10. Pp.1017-1020.
  99. Electrodynamical and quantum - chemical approaches to modelling the electrochemical and catalytic processes on metals, metal alloys and semiconductors/ Glushkov A.V., Lepikh Ya.I., Fedchuk A.P. et al // *Int. Journ. of Quantum Chemistry.*, 2009. Vol.109 №14.
  100. Cooperative laser-electron-nuclear processes: QED calculation of electron satellites spectra for multi-charged ion in laser field. / Glushkov A.V., Malinovskaya S.V., Chernyakova Y.G. et al. // *Int. Journ. Quant. Chem.*, 2004. Vol. 99. Pp. 889-893.
  101. Optimized perturbation theory scheme for calculating the interatomic potentials and hyperfine lines shift for heavy atoms in the buffer inert gas. / Malinovskaya S.V.; Glushkov A.V.; Khetselius O.Yu. et al // *Int. J. Quant. Chem.*, 2009. Vol. 109 № 4. Pp. 3325-3329.
  102. Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Svinarenko A.A. Relativistic theory of cooperative muon- $\gamma$  -nuclear processes: Negative muon capture and metastable nucleus discharge // *Advances in the Theory of Quantum Systems in Chemistry and Physics. Series: Progress in Theoretical Chem. and Phys*; edited by: Hoggan P., Brändas E., Maruani J. et al. Dordrecht: Springer, 2012. Vol. 22. Pp. 51-68.
  103. Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Lovett L. Electron- $\beta$ -Nuclear Spectroscopy of Atoms and Molecules and Chemical Bond Effect on the  $\beta$ -Decay Parameters. // *Advances in the Theory of Atomic and Molecular Systems Dynamics, Spectroscopy, Clusters, and Nanostructures. Series: Progress in Theor. Chem. and Phys.*; edited by: Piecuch P., Maruani J., Delgado-Barrio G. et al. Dordrecht: Springer, 2009. Vol. 20. Pp. 125-152.
  104. QED approach to atoms in a laser field: Multi-photon resonances and above threshold ionization // *Frontiers in Quantum Systems in Chemistry and Physics.* / Glushkov A.V., Khetselius O.Yu. , Loboda A.V. et al.

- Series: Progress in Theoretical Chemistry and Physics; edited by: Wilson S., Grout P., Maruani J. et al. Dordrecht: Springer. Vol. 18. Pp. 543-560.
105. Khetselius O.Yu. Relativistic Hyperfine Structure Spectral Lines and Atomic Parity Non-conservation Effect in Heavy Atomic Systems within QED Theory. // AIP Conf. Proceedings, 2010. Vol. 1290 №1. Pp. 29-33.
  106. Kaplan I.G., Rodimova O.V. Intermolecular interactions. // UFN, 1978. Vol. 126. Pp. 403-448.
  107. Simons G., Parr R.G., Finlan J.M. New alternative to the Dunham potential for diatomic molecules. // J.Chem.Phys., 1978. Vol. 59. Pp. 3229-3242.
  108. Quantum Chemistry and Spectroscopy of Pionic Atomic Systems with Accounting for Relativistic, Radiative, and Strong Interaction Effects. / Dubrovskaya Yu. V., Khetselius O. Yu., Vitavetskaya L.A. et al. // Adv Quantum Chem. Elsevier, 2019. Vol. 78. Pp. 0193-222. <https://doi.org/10.1016/bs.aiq.2018.06.003>
  109. Szilard L. Ch emical Separation of the Radioactive Element from its Bombarded Isotope in the Fermi Effect. // Nature,1934. Vol. 134. Pp. 462.
  110. Glushkov A.V. Ocillator strengths of Cs and Rb-like ions. // Journ of Applied Spectroscopy, 1992. Vol. 56 № 1. Pp. 5-9.
  111. Glushkov A.V. Relativistic polarization potential of a many-electron atom. // Soviet Phys Journ, 1990. Vol. 33 № 1. Pp.1-4.
  112. Relativistic theory of excitation and ionization of Rydberg atomic systems in a Black-body radiation field. / Buyadzhi V.V., Zaichko P. A., Gurskaya M. Y.et al. // J Phys: Conf Ser, 2017. Vol. 810. Pp. 012047.
  113. Spectroscopy of Rydberg atoms in a Black-body radiation field: Relativistic theory of excitation and ionization. / Svinarenko A.A., Khetselius O.Yu., Buyadzhi V.V. et al. // J Phys: Conf Ser,2014. Vol. 548. Pp. 012048.
  114. Computational modelling parity nonconservation and electroweak interaction effects in heavy atomic systems within the nuclear-relativistic many-body perturbation theory. / Khetselius O. Yu., Glushkov A. V., Gurskaya M. Yu. et al // J. Phys.: Conf. Ser., 2017. Vol. 905. Pp. 012029
  115. Sensing hyperfine-structure, electroweak interaction and parity non-conservation effect in heavy atoms and nuclei: New nuclear-QED approach. / Khetselius O.Yu., Lopatkin Yu.M, Dubrovskaya Yu.V. et al // Sensor Electr. And Microsyst. Techn., 2010. Vol. 7 № 2. Pp. 11-19.

116. Consistent QED approach to calculation of electron-collision excitation cross sections and strengths: Ne-like ions. / Glushkov A.V., Ambrosov S.V., Lobod A.V. et al. // *Int J Quantum Chem*, 2005. Vol. 104. Pp. 562-569.
117. Malinovskaya S.V., Glushkov A.V. Calculation of the spectra of potassium-like multicharged ions. // *Russian Phys Journal*, 1992. Vol. 35 № 11. Pp. 999-1004.
118. Calculation of the oscillator strengths in Fr-like multiply charged ions. / Glushkov A.V., Butenko Yu.V., Serbov N.G. et al. // *Journ of Applied Spectrosc*, 1996. Vol. 63 № 1. Pp. 28-30.
119. Electrodynamical and quantum-chemical approaches to modelling the electrochemical ancatalytic processes on metals, metal alloys and semiconductors. / Glushkov A.V., Kondratenko P.A., Lepikh Ya.I. et al. // *Int Journ Quant Chem*, 2009. Vol. 109 № 14. Pp. 3473-3481.
120. Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Svinarenko A.A. Theoretical spectroscopy of autoionization resonances in spectra of lanthanide atoms. // *Phys Scr*, 2013. Vol. 153. Pp. 014029.
121. Quantum calculation of cooperative muon-nuclear processes: discharge of metastable nuclei during negative muon capture. // *Recent Advances in Theor. Phys. and Chem. Systems. Recent Advances in the Theory of Chemical and Physical Systems* / Malinovskaya S.V., Glushkov A.V., Dubrovskaya Yu.V. et al. Series: Progress in Theoretical Chemistry and Physics; edited by: Malinovskaya S.V., Glushkov A.V., Dubrovskaya Yu. V., et al. Dordrecht: Springer, 2006. Vol. 15. Pp. 301-307.
122. Calculation of spectroscopic characteristics of alkali-metal dimers on the basis of a model perturbation theory. / Glushkov A.V., Efimov V.A., Gopchenko E.D. et al. // *Optics and Spectr*, 1998. Vol. 84 №5. Pp. 670-678.
123. Glushkov A.V. True effective molecular valency hamiltonian in a logical semiempirical theory. // *Journal of Structural Chem*, 1988. Vol. 29 №4. Pp. 495-501.
124. Glushkov A.V. Correction for exchange and correlation effects in multielectron system theory. // *Journ of Struct Chem*, 1990. Vol. 31 №4. Pp. 529-532.
125. Glushkov A.V. New form of effective potential to calculate polarization effects of the  $\pi$ -electronic states of organic molecules. // *Journ. Struct. Chem.*, 1994. Vol. 34 №5. Pp. 659-665.

126. Amusia M.Y. Atomic Photoeffect. New York: Springer, 1990.
127. Glushkov A.V. Relativistic multiconfiguration time-dependent self-consistent-field theory for molecules. // Sov. Phys. Journal., 1991. Vol. 34 №10. Pp. 871-876.
128. Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Svinarenko A.A. Theoretical spectroscopy of autoionization resonances in spectra of lanthanide atoms. // Phys. Scripta, 2013. Vol. 153. Pp. 014029.
129. Glushkov A.V. Negative ions of inert gases. // JETP Lett, 1992. Vol. 5. Pp. 97-100.
130. Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Svinarenko A.A. Relativistic theory of cooperative muon- $\gamma$  -nuclear processes: Negative muon capture and metastable nucleus discharge. // In Advances in the Theory of Quantum Systems in Chemistry and Physics, Series: Progress in Theoretical Chemistry and Physics; edited by: Hoggan P., Brändas E., Maruani J. et al. Dordrecht: Springer, 2012. Vol. 22. Pp. 51–68.
131. Glushkov A.V. Advanced Relativistic Energy Approach to Radiative Decay Processes in Multielectron Atoms and Multicharged Ions. // In Quantum Systems in Chemistry and Physics: Progress in Methods and Applications, Series: Progress in Theoretical Chemistry and Physics; edited by: Nishikawa K., Maruani J., Brändas E. et al. Dordrecht: Springer, 2012. Vol. 26. Pp. 231–252.
132. Calculational Methods in Quantum Geometry and Chaos theory. / Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Kruglyak Yu.A. et al. Odessa: OSENU TEC, 2014. Vol. P.3.
133. Lichtenberg, A. J. Lieberman M. A. Regular and Stochastic Motion. New York: Springer-Verlag, 1983.
134. Arnold V.I. Geometrical Methods in the Theory of Ordinary Differential Equations. // Number 250 in A Series of Comprehensive Studies in Mathematics. New York: Springer-Verlag, 1988.
135. Devaney E.L. An Introduction to Chaotic Dynamical Systems. Redwood: Addison-Wesley, 1989.
136. Martin C., Gutzwiller G. Chaos in Classical and Quantum Mechanics. New York: Springer-Verlag, 1990.
137. Wiggins S. Introduction to Applied Nonlinear Dynamical Systems and Chaos. Berlin: Springer, 1990.
138. Blümel R., Reinhardt W.P. Chaos in Atomic Physics. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1997.



139. Haake F. Quantum Signatures of Chaos. Springer Series in Synergetics. Berlin: Springer-Verlag, 2001.
140. Anishchenko V.S. Nonlinear dynamics of chaotic and stochastic systems. Berlin: Springer, 2002.
141. Chaos: Classical and Quantum. / Cvitanović, P., Artuso R., Mainieri R. et al. Copenhagen: Niels Bohr Institute, 2007.
142. Chirikov B.V. A universal instability of many-dimensional oscillator systems. // Phys. Rep., 1979. Vol. 52 № 5. Pp. 263-379.
143. Mitchell G.E., Bowman J.D., Weidenmuller H.A.L. Parity violation in the compound nucleus. // Rev. Mod. Phys., 1999. Vol. 71. Pp. 445-465.
144. Friedrich, H., Wintgen D. The hydrogen atom in a uniform magnetic field - an example of chaos. // Phys. Rep., 1989. Vol. 183. Pp. 37-84
145. Aurich R., Steiner F. Statistical properties of highly excited quantum eigenstates of a strongly chaotic system. // Physica D., 1993. Vol. 64. Pp. 185
146. Benvenuto F., Casati G., Shepelyansky D.L. Rydberg Stabilization of atoms in strong fields: “magic” mountain in chaotic sea. // Z.Phys.B., 1994. Vol. 94. Pp. 481-486.
147. Glushkov A.V. Spectroscopy of atom and nucleus in a strong laser field: Stark effect and multiphoton resonances. // J. Phys.: Conf. Ser., 2014. Vol. 548. Pp. 012020.
148. Scaled energy spectra of non-hydrogenic Rydberg atoms in a magnetic field. / Delandet D., Taylor K.T., Halleyt M.H. et al. // J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys., 1994. Vol. 27. Pp. 2771-2784.
149. Berman G.P., Kolovsky A.R. Quantum chaos in interactions of multilevel quantum systems with a coherent radiation field. // Uspekhi: Sov. Phys., 1992. Vol. 35 №4. Pp. 303-348.
150. Berman G.P., Kolovskii A. Quantum chaos in a diatomic molecule interacting with a resonant field. // JETP, 1989. Vol. 95. Pp. 1552-1561.
151. Berman G.P., Bulgakov E.N., Holm, D.D. Nonlinear resonance and dynamical chaos in a diatomic molecule driven by a resonant IR field. // Phys. Rev. A, 1995. Vol. 52. Pp. 3074-3080.
152. Chelkowsi S., Bandrauk A.D. Harmonic and nonharmonic frequency generation by molecular vibrations strongly driven by laser radiation. // Phys. Rev. A., 1991. Vol. 44. Pp. 788-796.
153. Zhang C., Katsouleas T., Joshi C. Harmonic frequency generation and chaos in laser driven molecular vibrations. // In Proc. of Shortwavelength

- Physics with Intense Laser Pulses; edited by: Bederson B., Walther H. San Diego: Acad. Press, 1993. Pp. 21-28.
154. Zhai Liang-Jun, Zheng Yu-Jun, Ding Shi-Liang. Dynamics of vibrational chaos and entanglement in triatomic molecules: Lie algebraic model. // *Chin. Phys. B.*, 2012. Vol. 21 № 7. Pp. 070503.
  155. López G. V., Mercado A. P. Classical Chaos on Double Nonlinear Resonances in Diatomic Molecules. // *J. Mod. Phys.*, 2015. Vol. 6. Pp. 496-509.
  156. Lombardi M., Matzkin A. Dynamical entanglement and chaos: The case of Rydberg molecules. // *Phys. Rev. A.*, 2006. Vol.73. Pp. 062335.
  157. Arango C.A., Kennerly W.W., Ezra G.S. Classical and quantum mechanics of diatomic molecules in tilted fields. // *J. Chem. Phys.*, 2005. Vol. 122. Pp. 184303.
  158. Dietrich P., Corkum, P.B. Ionization and dissociation of diatomic molecules in intense infrared laser fields. // *J. Chem. Phys.*, 1991. Vol. 97. Pp. 3187-3196.
  159. Energy localization in molecules, bifurcation phenomena, and their spectroscopic signatures: The Global View. / Farantos S.C., Schinke R., Guo. H. et al. // *Chem. Rev*, 2009. Vol. 109. Pp. 4248–4271
  160. Cohen D. Chaos and energy spreading for time-dependent hamiltonians, and the various regimes in the theory of quantum dissipation. // *Annal. Phys.*, 2000. Vol. 283. Pp. 175–231.
  161. Nonnenmacher S. Anatomy of quantum chaotic eigenstates. // *Seminaire Poincare.*, 2010. Vol. XIV. Pp. 177-220.
  162. Classical study of the rovibrational dynamics of a polar diatomic molecule in static electric fields. / Icarrea M., Salas J.P., Gonzalez-Furez R. et al. // *Phys. Lett. A*, 2010. Vol. 374. Pp. 457–465.
  163. Emergence of chaotic scattering in ultracold Er and Dy. / Maier T., Kadau H., Schmitt M. et al. // *Phys. Rev. X.*, 2015. Vol.5. Pp. 041029.
  164. Chinnathambi, V. Bifurcation structures of the classical Morse oscillator under the excitation of different periodic forces. / Guruparan S., Ravindran Durai Nayagam, B., Selvaraj S. // *J. Adv. Chem. Sci*, 2016. Vol. 2 № 1. Pp. 188–191
  165. Glushkov A.V. Operator Perturbation Theory for Atomic Systems in a Strong DC Electric Field. // *Advances in Quantum Methods and Applications in Chemistry, Physics, and Biology. Series: Progress in Theoretical Chemistry and Physics*; edited by: Hotokka M., Brändas E.,

- Maruani J. et al. Cham: Springer, 2013; Vol. 27. Pp. 161–177.
166. The fractal structure in the ionization dynamics of Rydberg lithium atoms in a static electric field. / Deng Shan-Hong, Gao Song, Li Yong-Ping et al. // *Chin. Phys. B.*, 2010. Vol. 19 № 4. Pp. 040511.
  167. Experimental investigation on chaos generation in erbium-doped fiber single-ring lasers / Chang Feng, Feng Yu-Ling, Yao Zhi-Hai et al. // *Chin. Phys. B.*, 2013. Vol. 21. Pp. 100504.
  168. The sea and ocean 3D acoustic waveguide: rays dynamics and chaos phenomena. / Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Svinarenko, A.A. et al. // *J. Acoust. Soc. Amer.*, 2008. Vol. 123 № 5. Pp. 3625.
  169. Glushkov A.V. *Methods of a chaos theory*. Odessa: Astroprint, 2012
  170. Sensing non-linear chaotic features in dynamics of system of coupled autogenerators: multifractal analysis / Bunyakova Yu.Ya., Glushkov A.V., Fedchuk A.P. et al // *Sensor Electr. and Microsyst. Techn.*, 2007. Vol. 1. Pp. 14-17.
  171. Gottwald G.A., Melbourne I. Testing for chaos in deterministic systems with noise. // *Physica D.*, 2005. Vol. 212. Pp. 100-110.
  172. The analysis of observed chaotic data in physical systems. / Abarbanel H., Brown R., Sidorowich J. et al // *Rev. Mod. Phys.*, 1993. Vol. 65. Pp. 1331- 1392.
  173. Geometry from a time series / Packard N., Crutchfield J., Farmer J. et al. // *Phys. Rev. Lett.*, 1988. Vol. 45. Pp. 712-716.
  174. Kennel M., Brown R., Abarbanel H. Determining embedding dimension for phase-space reconstruction using a geometrical construction. // *Phys. Rev. A.*, 1992. Vol. 45. Pp. 3403-3412.
  175. Takens F. Detecting strange attractors in turbulence. // In *Dynamical Systems and Turbulence, Lecture Notes in Mathematics*. Berlin: Springer, 1981. Vol 898. Pp. 366–381.
  176. R. Mañé. On the dimensions of the compact invariant sets of certain non-linear maps. // In *Dynamical Systems and Turbulence, Lecture Notes in Mathematics*. Berlin: Springer, 1981; Vol 898. Pp. 230–242.
  177. Gallager R. *Information theory and reliable communication*. N.-Y.: Wiley, 1986.
  178. Grassberger P., Procaccia I. Measuring the strangeness of strange attractors. // *Physica D.*, 1983. Vol. 9. Pp. 189-208.

179. Testing for nonlinearity in time series: The method of surrogate data. / Theiler, J.; Eubank, S.; Longtin, A.; Galdrikian, B.; Farmer, J. // *Physica D.*, 1992. Vol. 58. Pp. 77-94.
180. Fraser A., Swinney H. Independent coordinates for strange attractors from mutual information. // *Phys Rev A.*, 1986. Vol. 33. Pp. 1134-1140.
181. Sano M.Y., Sawada, Y. Measurement of the Lyapunov spectrum from chaotic time series. // *Phys Rev.Lett.*, 1995. Vol. 55. Pp. 1082-1085.
182. Kenneth F. *Fractal Geometry: Mathematical Foundations and Applications*. Chichester: John Wiley & Sons, 2003.
183. Zaslavsky G. Chaos, fractional kinetics, and anomalous transport. // *Phys. Rep.*, 2002. Vol. 371. Pp. 461-580.
184. Loskutov, A. Fascination of chaos. // *Phys. Uspekhi.*, 2010. Vol. 53. № 12. Pp0 1257-1280.
185. Zaslavsky G. M. *Hamiltonian Chaos and Fractional Dynamics*. Oxford: Oxford Univ. Press, 2005.
186. *Nonlinearity: from vibrations to chaos.* / Kuznetsov A.P., Kuznetsov S.P., Ryskin N.N. et al. Moscow-Izhevsk: NIC-RCD, 2006.
187. Glushkov A.V. *Methods of a Chaos Theory*. Odessa: OSENU, 2012.
188. Studying interaction dynamics of chaotic systems within a non-linear prediction method: Application to neurophysiology // *Advances in Neural Networks, Fuzzy Systems and Artificial Intelligence.* / Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Brusentseva S.V. et al. Series: Recent Advances in Computer Engineering; edited by: Balicki, J. Gdansk: WSEAS Press, 2014. Vol 21. Pp. 69-75.
189. Studying interaction dynamics of the non-linear vibrational systems within non-linear prediction method (application to quantum autogenerators) // *Dynamical Systems Theory* / Glushkov A.V., Prepelitsa G.P., Svinarenko A.A. et al; edited by: Awrejcewicz, J., Kazmierczak M., Olejnik P., Mrozowski J. Łódź: Wyd. Politech. Łódź, 2013. Vol. T1. Pp. 467-477.
190. Geometry of a Relativistic Quantum Chaos: New approach to dynamics of quantum systems in electromagnetic field and uniformity and charm of a chaos / Glushkov A.V., Ternovsky V B, Buyadzhi VV, Prepelitsa GP // *Proc. Intern. Geom. Center*, 2014. Vol. 7 № 4. Pp. 60-71.
191. Energy approach to atoms in a laser field and quantum dynamics with laser pulses of different shape/ Glushkov A.V., Khetselius O.Yu.,

- Svinarenko A.A. et al. // Coherence and Ultrashort Pulsed Emission; edited by: Duarte F. J. Vienna: Intech, 2011. P.159-186.
192. Chaotic dynamics of non-linear processes in atomic and molecular systems in electromagnetic field and semiconductor and fiber laser devices: New approaches, Uniformity and Charm of chaos/ Prepelitsa G.P., Glushkov A.V., Lepikh Ya.I. et al. // Sensors Electronics and Microsystems Technologies., 2014. Vol.11. №4. Pp. 43-57.
  193. Non-linear prediction method in short-range forecast of atmospheric pollutants: low-dimensional chaos/ Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Bunyakova Yu.Ya. et al. // Dynamical Systems - Theory and Applications, 2011. Vol.2. P.39-44.
  194. Physics of the laser-photoionization atomic processes in the isotopes and gases separator devices: new optimal schemes/ Glushkov A.V., Lepikh Ya.I., Svinarenko A.A. et al. //Sensors Electronics and Microsystems Techn, 2011. Vol.2 №1.Pp. 27-35.
  195. Glushkov A.V., Prepelitsa G.P., Svinarenko A.A. Sensing the stochastic laser pulse structure and chaotic, photon-correlation effects in the non-linear multi-photon atomic dynamics in laser and DC electric field // Sensor Electr. and Microsyst. Techn, 2004. Vol. №2. Pp. 8-14.
  196. Khetselius, O.Yu. Forecasting evolutionary dynamics of chaotic systems using advanced non-linear prediction method // Dynamical Systems Applications; edited by: Awrejcewicz J., Kazmierczak M., Olejnik P. et al. Łódź: Wyd. Politech. Łódź, 2013. Vol T2. Pp. 145-152.
  197. Khetselius O.Yu., Brusentseva S., Tkach T.B. Studying interaction dynamics of chaotic systems within non-linear prediction method: Application to neurophysiology // Dynamical Systems Applications; edited by: Awrejcewicz J., Kazmierczak M., Olejnik P. et al. Łódź: Wyd. Politech. Łódź, 2013. Vol T2. Pp. 251-259.
  198. Modeling chaotic dynamics of complex systems with using chaos theory, geometric attractors, and quantum neural networks. / Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Brusentseva S. et al. // Proc. Intern. Geometry Center, 2014. Vol. 7 №3. Pp. 87-94.
  199. Quantum stochastic modelling energy transfer and effect of rotational and v-t relaxation on multi-photon excitation and dissociation for  $CF_3Br$  molecules. / Glushkov A.V., Malinovskaya S.V., Shpinareva I.M. et al. // Int. Journ. Quant. Chem, 2005. Vol. 104 № 4. Pp. 512-516.

200. Detection of spectral hierarchy, quantum chaos, chaotic diffusion effects and dynamical stabilization in multiphoton atomic dynamics with intense laser radiation field. / Glushkov A.V., Malinovskaya S.V., Svinarenko A.A. et al. // *Sensor Electr. and Microsyst. Techn.*, 2005. Vol. 2 №2. Pp. 29-37.
201. Glushkov A.V., Bunyakova Yu.Ya., Zaichko P.A. Geometry of Chaos: Consistent combined approach to treating chaotic dynamics atmospheric pollutants and its forecasting. // *Proc. Intern. Geometry Center.*, 2013. Vol. 6 № 3. Pp. 6-14.
202. Radiative and collisional spectroscopy of hyperfine lines of the Li-like heavy ions and Tl atom in an atmosphere of inert gas. / Khetselius O.Yu., Florko T.A., Svinarenko A.A. et al. // *Phys. Scripta*, 2013. Vol. T153. Pp. 014037.
203. Khetselius O.Yu. Relativistic calculating the hyperfine structure parameters for heavy-elements and laser detecting the isotopes and nuclear reaction products. // *Phys. Scripta*, 2009. Vol. T135. Pp. 014023.
204. Energy approach to atoms in a laser field and quantum dynamics with laser pulses of different shape. / Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Svinarenko A.A. et al. // *Coherence and Ultrashort Pulsed Laser Emission*; edited by: Duarte, F.J. Rijeka: InTech, 2010. Pp. 159-186.
205. Svinarenko, A.A. Study of spectra for lanthanides atoms with relativistic many- body perturbation theory: Rydberg resonances. // *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2014. Vol. 548. Pp. 012039
206. Consistent quantum theory of recoil induced excitation and ionization in atoms during capture of neutron. / Glushkov A.V., Malinovskaya S.V., Gurnitskaya E.P. et al. // *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2006. Vol. 35. Pp. 425-430.
207. Khetselius O.Yu. Atomic parity non-conservation effect in heavy atoms and observing P and PT violation using NMR shift in a laser beam: To precise theory. // *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2009. Vol. 194. Pp. 022009.
208. Glushkov, A.V. Oscillator strengths of Cs and Rb-like ions. // *Journ. of Applied Spectroscopy*, 1992. Vol. 56 № 1. Pp. 5-9.
209. Calculation of spectroscopic characteristics 4 of alkali-metal dimers on the basis of a model perturbation theory./ Glushkov A.V., Efimov V.A., Gopchenko E.D. et al. // *Optics and Spectr.*, 1998. Vol. 84 № 5. Pp. 670-678.
210. Transition energies and oscillator strengths in the spectrum of a CO molecule. / Glushkov A.V., Antonenko T.N., Serbov N.G. et al. // *Journ.*

- of Applied Spectrosc, 1996. Vol. 63 № 2. Pp. 279-282.
211. Effective account of 2 p-2 h excitations in molecular calculations by the equation-of-motion method. / Glushkov A.V., Serbov N.G., Ambrosov S.V. et al. // Journ. of Structural Chem., 1995. Vol. 36 №4. Pp. 557-564.
  212. Resonances in quantum systems in strong external fields consistent quantum approach. / Glushkov A.V., Malinovskaya S.V., Ambrosov S.V. et al. // J. Techn. Phys., 1997. Vol. 38 № 2. Pp. 215-218.
  213. Qed theory of nonlinear interaction of the complex atomic systems with laser field multi-photon resonances. / Glushkov A.V., Dan'kov S.V., Prepelitsa G.P. et al. // J. Techn. Phys., 1997. Vol. 38 № 2. Pp. 219-222.
  214. Khetselius O.Yu. Relativistic perturbation theory calculation of the hyperfine structure parameters for some heavy-element isotopes. // Int. Journ.Quant.Chem., 2009. Vol. 109. Pp. 3330-3335.
  215. Glushkov A.V. Atom in an electromagnetic field. Kiev: KNT, 2005.
  216. Schreiber T. Interdisciplinary application of nonlinear time series methods. // Phys.Rep., 1999. Vol. 308. Pp. 1-64.
  217. The Electric Dipole Moment of the  $B^1\Pi$  State of ZrO. / Pettersson A., Koivisto R., Lindgren P. et al. // J. Mol. Spectr., 2000. Vol. 200. Pp. 65-71.
  218. Bauschlicher C.W., Langhoff S.R., Komornicki A. The calculation of the dipole moments of NiH, TiO, and FeO. // Theoret. Chim. Acta., 1990. Vol. 77. Pp. 263-279.
  219. The RbCs  $X^1\Sigma^+$  Ground Electronic State: New Spectroscopic Study. / Fellows C.E., Gutterres R.F., Campos A.P.C. et al // J. Mol.Spect., 1999. Vol. 97 № 1. Pp. 19-27.
  220. Mammino L. Complexes of Hyperguinones A and B with a  $\text{Cu}^{2+}$  Ion: A DFT Study. // Adv. Quant. Chem., 2019. Vol. 78. Pp. 83–108.
  221. Spectral broadening of excitation induced by ultralong-range interactions in a cold gas of Rydberg atoms. / Singer K., Reetz-Lamour M., Amthor T. et al // Phys. Rev. Lett, 2004. Vol. 93. Pp. 163001.
  222. Bodo E., Zhang P., Dalgarno A. Ultra-cold ion–atom collisions: near resonant charge exchange. // New Journal of Physics, 2008. Vol. 10. Pp. 033024.
  223. A study of exchange interactions in alkali molecular ion dimers with application to charge transfer in cold Cs. / Jamieson M.J., Dalgarno A., Aymar M. et al. // J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys., 2009. Vol. 42. Pp. 095203.

224. Le Roy RJ Determining equilibrium structures and potential energy functions for diatomic molecules. // *Equilibrium structures of molecules*; edited by: Demaison J., Csaszar A.G. London: Taylor & Francis, 2011. Vol. Ch.6.
225. Coxon J.A., Hajigeorgiou P.G. Improved direct potential fit analyses for the ground electronic states of the hydrogen halides: HF/DF/TF, HCl/DCl/TCl, HBr/DBr/TBr and HI/DI/II. // *J. Quant. Spectr. Rad.Transfer*, 2015. Vol. 151. Pp. 133-154.
226. Coxon J.A., Hajigeorgiou P.G. The radial Hamiltonians for the  $X^1\Sigma$  and  $B^1\Sigma$  states of HCl. // *J. Mol. Spectr*, 2000. Vol. 203. Pp. 49–64.
227. Coxon J.A., Hajigeorgiou P.G. The ultraviolet spectrum of DF: rotational analysis of the  $B^1\Sigma-X^1\Sigma$  emission band system. // *J.Mol.Spectr*, 1989. Vol. 133. Pp. 45–60.
228. Coxon J.A. Application of an improved fitting procedure for diatomic internuclear potentials and Born–Oppenheimer breakdown functions: the  $B^1\Sigma-X^1\Sigma$  system of  $H^{35}Cl$ ,  $H^{37}Cl$ . // *J.Mol.Spectr*, 1989. Vol. 133. Pp. 96-115.
229. Houfek K., Cizek M., Horachek J. Calculation of rate constants for dissociative attachment of low-energy electrons to hydrogen halides HCl, HBr, HI and deuterated analogs. // *Phys. Rev.A*, 2002. Vol. 66. Pp.062702.
230. Reference spectroscopic data for hydrogen halides. Part I: construction and validation of the ro-vibrational dipole moment functions. / Li G., Gordon I.E., Le Roy R.J. et al // *J.Quant. Spectr.Rad.Transfer*, 2013. Vol. 121. Pp. 78–90.
231. Reference spectroscopic data for hydrogen halides. Part II: The line lists. / Li G., Gordon I.E., Hajigeorgiou P.G. et al. // *J Quant Spectr. Radiat.Transfer*, 2013. Vol. 130. Pp. 284–295.
232. The HITRAN2012 molecular spectroscopic database. / Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y. et al. // *J Quant. Spectr. Rad. Transfer*, 2013. Vol. 130. Pp. 4–50.
233. Ghanmi C., Farjallah M., Berriche H. Theoretical study of low-lying electronic states of  $LiRb^+$  molecular ion: Structure, spectroscopy, transition dipole moments. // *Int. Journ. Quant. Chem*, 2012. Vol. 112. Pp. 2403–2410.
234. Le Roy R.J., Henderson R.D.E. A new potential function form incorporating extended long-range behaviour: application to ground-state



- Ca<sub>2</sub>. // *Mol Phys*, 2007. Vol. 105. Pp. 663–677.
235. Long-range damping functions improve the short-range behaviour of ‘MLR’ potential energy functions. / Le Roy R.J., Haugen C.C., Tao J. et al. // *Mol.Phys.*, 2011. Vol. 109. Pp. 435–446.
236. Experimental study of the Ca<sub>2</sub> 1S<sub>1</sub> asymptote. / Allard O., Samuelis C., Pashov A. et al. // *Eur. Phys. J. D.*, 2003. Vol. 26. Pp. 155-164.
237. Experimental studies of the NaRb ground-state potential up to the v''-76 level. / Docenko O., Nikolayeva O., Tamanis M. et al // *Phys.Rev.A*, 2002. Vol. 66. P. 052508.
238. Fourier transform spectroscopy and direct potential fit of a shelf-like state: application to E(4)<sup>1</sup>Σ KCs. / Busevica L., Klincare I., Nikolayeva O. et al. // *J.Chem.Phys.*, 2011. Vol. 134. P. 104307.
239. Coxon J.A., Hajigeorgiou P.G. The B<sub>1</sub>Σ and X<sub>1</sub>Σ electronic states of hydrogen fluoride: a direct potential fit analysis. // *J.Phys.Chem.A*, 2006. Vol. 110. Pp. 6261–6270.
240. Herman R.M., Ogilvie J.F. An effective Hamiltonian to treat adiabatic and nonadiabatic effects in the rotational and vibrational spectra of diatomic molecules. // *Adv. Chem. Phys.*, 1998. Vol. 103. Pp. 187–215.
241. Aymar M., Dulieu O. Calculation of accurate permanent dipole moments of the lowest Σ+1,3Σ+1,3 states of heteronuclear alkali dimers using extended basis sets. // *J. Chem. Phys.*, 2005. Vol. 122. Pp. 204-302.
242. Mammino L. Complexes of Furoneuquinone B with a Cu<sup>2+</sup> Ion. A DFT Study // *Advances in Quantum Systems in Chemistry, Physics, and Biology: Selected Proceedings of QSCP-XXIII (Kruger Park, South Africa, September 2018)*. Series: Progress in Theoretical Chemistry and Physics; edited by: Mammino L., Ceresoli D., Maruani J. et al. Cham: Springer, 2020. Vol. 32. Pp. 159-182.
243. Spectroscopy of autoionization states of heavy atoms and multiply charged ions. / Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Svinarenko A.A. et al. Odessa: TEC, 2015
244. Wannier-Mott excitons and atoms in a DC electric field: photoionization, Stark effect, resonances in the ionization continuum. / Glushkov A.V., Lepikh Ya.I., Fedchuk A.P. et al // *Sensor Electr. and Microsyst. Techn. Ukraine*, 2008. Vol. № 4. Pp.5-11.
245. DC strong field Stark effect for non-hydrogenic atoms: consistent quantum mechanical approach / Glushkov A.V., Ambrosov S.V., Ignatenko A.V. et al. // *Int. Journal of Quantum Chem*, 2004. Vol.99 №5.

- Pp.936-940.
246. Stochastic dynamics of the atomic systems in the crossed electric and magnetic field: the rubidium atom recurrence spectra / Rusov V.D., Glushkov A.V., Korchevsky D. et al. // Вісник Київського унів-ту. Сер.фіз.-мат., 2004. №4. С. 524-529.
  247. Korchevsky D.A., Ignatenko A.V., Shpinareva I.M. Sensing stochasticity of atomic systems by analysis of recurrence spectra in an crossed DC magnetic and AC electric fields. // Sensor Electr. and Microsyst. Techn., 2005. Vol. №1. Pp.21-26.
  248. Sensing stochasticity of atomic systems in crossed electric and magnetic fields by analysis of level statistics for continuous energy spectra. / Ambrosov S.V., Ignatenko A.V., Korchevsky D.A. et al. // Sensor Electronics and Microsystems Technologies, 2005. Vol. № 2. Pp. 19-23.
  249. Optical bi-stability effect for multi-photon absorption in atomic ensembles in a strong laser field. / Ignatenko A.V., Prepelitsa G.P., Perelygina T.B. et al. // Photoelectronics, 2009. Vol. № 18. Pp. 71-76.
  250. Ambrosov S., Khetselius O.Yu., Ignatenko A.V. Wannier-Mott exciton and H, Rb atom in DC electric field: Stark effect // Photoelectronics, 2008. Vol. № 17. Pp. 84-87.
  251. Ignatenko A.V. Probabilities of the radiative transitions between stark sublevels in spectrum of atom in an DC electric field: new approach. // Photoelectronics, 2007. Vol. № 16. Pp.71-74.
  252. Ignatenko A.V., Prepelitsa G.P., Kozlovskaya V.P. Multi-particle theory of photo-effect in Xe. Multi-photon absorption in molecules of O<sub>3</sub> // Photoelectronics, 2005. Vol. №14. Pp. 32-34.
  253. Advanced laser photoionization separation scheme and technology for heavy radioactive isotopes and nuclear isomers. / Florko T.A., Glushkov A.V., Ignatenko A.V. et al. // Photoelectronics, 2016. Vol.25. Pp.119-125
  254. Advanced relativistic model potential approach to calculation of the radiation transition and ionization characteristics for rydberg systems./ Florko T.A., Ignatenko A.V., Svinarenko A.A. // Photoelectronics, 2014. Vol.23. Pp.91-95.
  255. Photoeffect and spectroscopy of the hydrogen atom in the crossed dc electric and magnetic field. / Kvasikova A.S., Ignatenko A.V., Florko T.A. et al. // Photoelectronics, 2011. Vol.20. Pp. 71-75
  256. Penning and stochastic collisional ionization of atoms in an external magnetic field. / Mikhailenko V.I., Kuznetsova A.A., Prepelitsa G.P. et al.

- // Photoelectronics, 2010. Vol. 19. Pp.89-92.
257. Modified operator perturbation theory computational approach to atomic systems in an electric field: DC Stark resonances. / Glushkov A.V., Kuznetsova A.A., Gurskaya M. Yu. et al. // Journal of Physics: C. Series. London :IOP, 2018. Vol.1136. Pp.012012.
  258. Spectroscopy of Multielectron Atomic Systems in a DC Electric Field. /Kuznetsova A.A., Glushkov A.V., Ignatenko A.V. et al. // Advances in Quantum Chemistry. Elsevier, 2019. Vol.78. Pp.287-306.
  259. Generalized equation of motion method to computing energy and spectroscopic parameters of diatomic molecules. // Quantum Systems and Methods in Mathematics, Physics and Chemistry / Dubrovskaya Y., Bakunina E., Khetselius O. et al. Series: Progress in Applied Mathematics and Quantum Optics ; edited by: Glushkov A.V., Khetselius O.Y., Svinarenko A.A. et al. Odessa: TES, 2019. Pp.116-119.
  260. Studying chaotic elements in dynamics of the laser field rotational excitation in molecules. // Quantum Systems and Methods in Mathematics, Physics and Chemistry. / Glushkov A.V., Ignatenko A.V., Khetselius O.Y. et al. Series: Progress in Applied Mathematics and Quantum Optics; edited by: Glushkov A.V., Khetselius O.Y., Svinarenko A.A. et al. Odessa: TES, 2019. Pp.169-171.
  261. Photoelectron spectroscopy of diatomic molecules: optimized Green's functions and density functional approach. // Advances in Quantum Systems in Chemistry, Physics and Mathematics. / Ignatenko A.V., Glushkov A.V., Lepikh Ya.I., Kvasikova A., Tsabevskaya A., PoludennayaA. Series: Progress in Applied Mathematics and Quantum Optics; edited by: Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Svinarenko A.A. et al Odessa: OSENU, 2018. PP.89-100.
  262. Chaotic dynamics of diatomic molecules in an electromagnetic field: numerical data // Advances in Quantum Systems in Chemistry, Physics and Mathematics / Ignatenko A.V., Mashkantsev A.A., Kirianov S.V. et al. Series: Progress in Applied Mathematics and Quantum Optics; edited by: Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Svinarenko A.A. et al. Odessa: OSENU, 2018. PP.101-112.
  263. A chaos-dynamical approach to analysis, processing and forecasting measurements data of the chaotic quantum and laser systems and sensors. / Glushkov A.V., Buyadzhi V. V., Ternovsky V. B. et al. // Sensor Electronics and Microsystem Technologies, 2018. Vol.15 № 4. Pp.41-49.

264. A Quasiparticle Fermi-Liquid Density Functional Approach to Atomic and Diatomic Systems. Spectroscopic factors // *Advances in Methods and Applications of Quantum Systems in Chemistry, Physics, and Biology*, / Glushkov A.V., Ignatenko A.V., Tsudik A.V. et al. Series: Progress in Theoretical Chemistry and Physics; edited by: Glushkov A.V., Khetselius O.Y., Maruani J. et al. Cham: Springer, 2021. Vol.33, Pp. 151-170.
265. Nonlinear Dynamics of Atomic and Molecular Systems in an Electromagnetic Field: Deterministic Chaos and Strange Attractors // *Perspectives in Dynamical Systems II: Mathematical and Numerical Approaches*. / Glushkov A.V., Ignatenko A.V., Kuznetsova A.V., et al. Series: Springer Proceedings in Mathematics & Statistics; edited by: Awrejcewicz J. Cham: Springer, 2021. Vol.363. Ch.11. Pp.11-120.
266. Optimized quasiparticle density functional and Green's functions method to computing bond energies of diatomic molecules. / Ignatenko A.V., Svinarenko A.A., Mansarliysky V.F. et al. // *Photoelectronics*, 2020. Vol.29. Pp.86-93.
267. Sensing cooperative electron-gamma-nuclear effect in multiatomic molecules and its application / Ignatenko A.V., Glushkov A.V., Khetselius O.Yu. et al. // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, 2020. Vol.17. № 1. Pp.39-47.
268. New theoretical approach to dynamics of heat-mass-transfer, thermal turbulence and air ventilation in atmosphere of an industrial city. / Khetselius O.Yu., Glushkov A.V., Stepanenko S.N. et al. // *Physics of Aerodispersed Systems*, 2020. Vol.58. Pp.93-101.
269. Dynamical and topological invariants of nonlinear dynamics of the chaotic laser diodes with an additional optical injection. / Kirianov S.V., Mashkantsev A.A., Bilan I.I. et al. // *Photoelectronics*, 2020. Vol.29. Pp.149-155.
270. Ignatenko A.V., Lavrenko A.P., Spectroscopic factors of diatomic molecules: Optimized Green's functions and density functional method. // *Photoelectronics*, 2019. Vol.28. Pp.83-89.
271. Nonlinear Chaotic Dynamics of Quantum Systems: Molecules in an Electromagnetic Field. / Ignatenko A.V., Buyadzhi A.A., Buyadzhi V.V. et al. // *Advances in Quantum Chemistry*. Elsevier, 2019. Vol.78. Ch.7. Pp.149-170
272. Modeling of nonlinear optical effects in the interaction of laser radiation with atmosphere and sensing for energy exchange in a mixture

- atmospheric gases. / Bunyakova Y., Glushkov A., Khetselius O., et al. // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, 2019. Vol.16. № 3. Pp. 42-50.
273. Dynamical and topological invariants of PbO dynamics in a resonant electromagnetic field. / Pavlov E.V., Ignatenko A.V., Kirianov S.V. et al. // *Photoelectronics*, 2019. Vol. 28. Pp.121-126.
274. New generalized chaos-geometric and neural networks approach to nonlinear modeling of complex chaotic dynamical systems. // *Applicable Solutions in Non-Linear Dynamical Systems* / Khetselius O.Yu., Svinarenko A.A., Ignatenko A.V. et al; edited by: Awrejcewicz M., Kaźmierczak P., Olejnik. Lodz: Lodz Univ, 2019. Pp. 267-276.
275. Photoelectron spectroscopy of diatomic molecules: optimized Green's functions and density functional approach. / Ignatenko A.V., Glushkov A.V., Lepikh Ya.I. et al. // *Photoelectronics*, 2018. Vol. 27. Pp.44-51.
276. Photoelectron spectroscopy of diatomic molecules: Hybrid density functional and Green's functions approach to sensing molecular constants. / Ignatenko A. V., Glushkov A.V., Khetselius O.Yu. et al. // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, 2018. Vol.15 № 4. Pp. 58-66.
277. Chaotic dynamics of diatomic molecules in an electromagnetic field. / Mashkantsev A.A., Ignatenko A.V., Kirianov S.V. et al. // *Photoelectronics*, 2018. Vol. 27. Pp.103-112.
278. New geophysical complex-field approach to modelling dynamics of heat-mass-transfer and ventilation in atmosphere of the industrial region. / Sofronkov A.N., Khetselius O.Yu., Glushkov A.V. et al // *Physics of Aerodispersed System*, 2018. Vol.55. Pp.104-111.
279. Relativistic quantum chemistry and spectroscopy of exotic atomic systems with accounting for strong interaction effects. // *Concepts, Methods and Applications of Quantum Systems in Chemistry and Physics*. / Khetselius O.Yu., Glushkov A.V., Dubrovskaya Yu.V. et al. Series: *Progress in Theoretical Chemistry and Physics*; edited by: Wang Y. A., Thachuk M., R. Krems R. et al. Cham: Springer, 2018. Vol.31. Pp. 71-91.
280. Computational code in atomic and nuclear quantum optics: Advanced computing multiphoton resonance parameters for atoms in a strong laser field / Glushkov A.V., Gurskaya M., Ignatenko A.V. et al. // *Journal of Physics: C Series*. London: IOP, 2017. Vol.905. Pp. 012004.

281. Analysis of the beryllium-7 activity concentration dynamics in the atmospheric environment time series after the Fukushima Daiichi nuclear power plants emergency. / Bunyakova Y.Y. Ternovsky V., Dubrovskaya Y.V. et al. // *Sensor Electronics and Microsystems Technologies*, 2017. Vol.14 №4. Pp.73-82.
282. Optimized relativistic Dirac-Fock approach to calculating the hyperfine line shift and broadening for heavy atoms in the buffer gas. / Mansarliysky V.F., Ternovsky E.V., Ignatenko A.V. et al. // *Photoelectronics*, 2017. Vol.26. Pp. 46-55
283. New approach and microsystem technology of advanced analysis and forecasting the air pollutant concentration temporal dynamics in atmosphere of the industrial cities. / Bunyakova Yu., Glushkov A., Khetselius O. et al. // *Sensor Electr and Microsyst Techn*, 2017. Vol.14 № 3. P.65-78.
284. Collisional shift of hyperfine line for thallium in an atmosphere of the buffer inert gases. / Glushkov A.V., Mansarliysky V.F., Khetselius O.Yu. et al. // *Journal of Physics: C Series*. London: IOP, 2017. Vol.810. Pp.012034.
285. Advanced data for hydrogen atom in crossed electric and magnetic fields. / Gurskaya M.Y., Ignatenko A.V., Kvasikova A.S. et al. // *Photoelectronics*, 2017. Vol.26. Pp.148-155.
286. Non-Linear Chaotic Dynamics of Quantum Systems: Molecules in an Electromagnetic Field and Laser Systems. // *Quantum Systems in Physics, Chemistry, and Biology. Advances in Concepts and Applications* / Glushkov A.V., Buyadzhi V.V., Kvasikova A.S. et al. Series: Progress in Theoretical Chemistry and Physics; edited by: Tadjer A., Pavlov R., Maruani J. et al. Cham: Springer, 2017. Vol.30. Pp.169-180.
287. Nonlinear chaotic dynamics of atomic and molecular systems in an electromagnetic field. / Ignatenko A.V., Kuznetsova A.A., Kvasikova A.S. et al. // *Photoelectronics*. 2016. Vol.25. Pp. 79-84
288. Stochastic dynamics of the laser field rotational excitation for molecules // *Advances in Quantum Systems in Chemistry, Physics and Mathematics* / Korchevsky D., Malakhov A., Ignatenko A. et al. Ser.: Progress in Applied Mathematics and Quantum Optics; edited by: Glushkov A., Khetselius O., Buyadzhi V. Kharkiv: FOP, 2017. Pp.327-329

289. Spectroscopy of the complex autoionization resonances in spectrum of beryllium. / Smirnov A.V., Buyadzhi V.V., Ignatenko A.V. et al. // Photoelectronics, 2016. Vol.25. Pp.26-33.
290. On determination of radiative transitions probabilities in relativistic theory of diatomic molecules: new scheme. / Ignatenko A.V., Ponomarenko E.L., Kvasikova A.S. et al // Photoelectronics, 2015. Vol.24. Pp.116-121.
291. Spectroscopy of atoms in a strong laser field: New method to sensing AC Stark effect, multiphoton resonances parameters and ionization cross-sections. / Buyadzhi V.V., Glushkov A.V., Mansarliysky V.F. et al // Sensor Electr.and Microsyst.Techn, 2015. Vol.12 № .Pp.27-36.
292. Relativistic and nonrelativistic approaches in theory of permitted beta-transitions: an effect of atomic field on fermi and integral fermi functions values / Dubrovskaya Yu.V., Khetselius O.Yu., Sukharev D.E. et al. // Photoelectronics, 2015. Vol.24. Pp.58-64.
293. Stochastic dynamics of the laser field rotational excitation for molecules. / Korchevsky D.A., Malakhov A.V., Ignatenko A.V. et al. // Photoelectronics, 2014. Vol.23. Pp.156-159.
294. Advanced relativistic model potential approach to calculation of radiation transition parameters in spectra of multicharged ions. / Svinarenko A.A., Ignatenko A.V., Ternovsky V.B. // Journal of Physics: C Series. London: IOP, 2014. Vol.548.Pp. 012047
295. Stark effect, resonances in the ionization continuum for excitons in quantum dots and atoms in an electric field. / Fedchuk O.P., Glushkov A.V. , Lepikh Ya.I. et al., 2013. Vol.22. Pp.72-77
296. Sensing radiative transitions in spectra of some Ne-like multicharged ions. / Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Florko T.A. et al. // Sensor Electronics and Microsystems Technologies, 2012. Vol. 3 № 9. Pp. 31-36.
297. New laser photoionization isotope separation scheme with autoionization sorting of highly excited atoms for highly radioactive isotopes and products of atomic energetics. / Glushkov A.V., Prepelitsa G.P., Svinarenko A.A. et al. // Sensors Electronics and Microsyst Technologies, 2011. Vol. 8 № 2. Pp.81-86.
298. Ignatenko A.V., Microwave ionization of lithium Rydberg atoms: Link of quasidiscrete states with continuum. // Photoelectronics, 2011. Vol.20. Pp. 95-98.

299. Nikola L.V., Ignatenko A.V., Shakhman A.N., Relativistic theory of the Auger (autoionization) decay of excited states in spectrum of multicharged ion. // *Photoelectronics*, 2010. Vol. 19. Pp.61-64.
300. Глушков О.В., Ігнатенко Г.В., Квасикова Г.С., Молекулярна оптика та спектроскопія Р.6 Одеса: ОДЕКУ, 2020.
301. Fractal geometry and a chaos theory. / Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Svinarenko A.A. et al. Odessa: OSENU, 2019. Pp. 150.
302. Ignatenko A.V. Photoelectron Spectroscopy of Diatomic Molecules: Optimized Green's Functions and Density Functional Approach. Abs. of the 24 International Workshop "Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology QSCP –XXIV". Odessa, 2019. Pp.85.
303. Ignatenko A.V., Kvasikova A.S., New quantum-mechanical approach to spectral characteristics for diatomic molecules. Abs. of the 24 International Workshop "Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology QSCP –XXIV". Odessa, 2019. Pp.103
304. Ignatenko A.V., Kulakli T. A. New approach to calculating the characteristics of radiation transitions in spectra of heavy diatomic systems Abs. of the 24 International Workshop "Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology QSCP –XXIV". Odessa, 2019. Pp. 108
305. New generalized chaos-geometric and neural networks approach to nonlinear modeling of complex chaotic dynamical systems. / Khetselius O.Yu., Svinarenko A.A., Ignatenko A.V. et al. // Abs. of the 15<sup>th</sup> International Conference "Dynamical Systems - Theory and Applications" Lodz, 2019. Pp. MAT270.
306. Glushkov A.V., Ignatenko A.V., Buyadzhi A. Spectroscopy of cooperative laser electron- $\gamma$ -nuclear processes in diatomic and multiatomic molecules: New spectral effects and data for cryogenic molecules. Abs. of the 31<sup>st</sup> Int. Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions – ICPEAC 2019. Deauville, 2019. Vol. MO-057 Pp.655.
307. Spectroscopy of Cooperative Laser Electron-g-Nuclear Processes in Diatomic and Multiatomic Molecules: New Spectral Effects and Data for Cryogenic Molecules. / Glushkov A.V., Ignatenko A.V., Khetselius O.Yu. et al. // Abs. of 23<sup>rd</sup> International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics, and Biology (QSCP-XXIII). Kruger Park, 2018. Pp.50.
308. Ignatenko A.V., Svinarenko A.A., Glushkov A.V. Molecular Polarizabilities and Scattering of a Light on Metastable Levels of



- Diatomic Molecules. Abs. of 23<sup>rd</sup> International Workshop on Quantum Systems In Chemistry, Physics, and Biology (QSCP-XXIII). Kruger Park, 2018. Pp.62.
309. Advanced computational approach to determination of diatomic molecules in an electromagnetic field: Molecular Polarizabilities and Chaos. / Ignatenko A., Svinarenko A., Ternovsky E. et al. // Abs. of the XXX IUPAP Conference on Computational Physics. Davis, 2018. Pp.40.
  310. Glushkov A., Ignatenko A.V. New Spectroscopy of Cooperative Laser Electron- $\gamma$ -nuclear processes in diatomic and multiatomic cryogenic molecules. Abs. of the International Conference on Spectral Line Shapes. Dublin, 2018. Pp. 130.
  311. Computing Collisional shift and broadening of heavy atom hyperfine lines in an atmosphere of the buffer inert gas. / Ternovsky E., Glushkov A.V., Ignatenko A.V. et al. // Abs. of the International Conference on Spectral Line Shapes (ICSLS). Dublin, 2018. Pp.102.
  312. New Generalized Chaos-Geometric and Neural Networks Approach to Nonlinear Modeling of Complex Chaotic Dynamical Systems. / Glushkov A., Ignatenko A., Kirianov S. et al. // Abs. of the CCS2018: The Conference on Complex Systems 2018 Thessaloniki, 2018. Pp.12.
  313. Damage analysis and detection under varying environmental and operational conditions using a chaos theory methods / Glushkov A.V., Buyadzhi V.V., Ternovsky E.V., Ignatenko A.V. // Abs. of the 14<sup>th</sup> International Conference "Dynamical Systems - Theory and Applications". Lodz, 2017. Pp.VIB324
  314. Glushkov A.V., Kuznetsova A.A., Ignatenko A.V. Cooperative laser electron-gamma-nuclear phenomena in dynamics and spectroscopy of molecules: Advanced Computational Code. Abs. of the 29<sup>th</sup> IUPAP Conference on Computational Physics. Paris, 2017. Pp.209.
  315. Khetselius O.Yu., Ignatenko A.V., Chernyakova Yu. G., Advanced computational code to “shake-up” and NEET effects in laser electron-gamma-nuclear spectroscopy of atoms and ions Abs. of the 29<sup>th</sup> IUPAP Conference on Computational Physics. Paris, 2017. Pp.211-212
  316. Cooperative electron-gamma-nuclear effects and vibrational structure of the molecular photoelectron spectra within the combined Green’s function and density functional method. / Ignatenko A.V., Glushkov A.V., Dubrovskaya Yu.V. et al. // Abs. of the XXI International Workshop on

- Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology. Vancouver. BC. Canada, 2016. Pp.33
317. Smirnov A.V. Computational code in atomic and nuclear quantum optics: computing multi- photon and autoionization resonances in a strong external electromagnetic field. / Glushkov A.V., Gurskaya M.Yu., Khetselius O.Yu. et al. // Abs. of the 28th IUPAP Conference on Computational Physics. Gauteng, 2016. Pp.20.
  318. Spectroscopy of Rydberg atoms in a black-body radiation field: Relativistic theory of excitation and ionization / Buyadzhi V., Zaichko P., Khetselius O. et al. // Abs. of the 23rd International Conference on Spectral Lines Shapes. Torun, 2016. Pp.158.
  319. “Shake-up” and NEET effects in laser electron-gamma-nuclear spectroscopy of atomic multicharged ions: advanced data. / Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Buyadzhi V.V. et al. // Abs. of the 8<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Highly Charged Ions (HCI 2016). Kielce, 2016. P.87.
  320. Resonance Phenomena in Heavy Nuclei and Multicharged Ions Collisions and AC/DC Stark Effect in Super Strong Laser Field. / Glushkov A.V., Buyadzhi V.V., Khetselius O.Yu. et al. // Abs. of the 5th Heavy Ion Accelerator Symposium for Fundamental and Applied Research (INCP conf. Sattelite). Canberra, 2016. Pp.Tu02.
  321. Atomic ensemble in a laser pulse of the nonrectangular shape: Resonant dynamics, optical bi-stability, noise and chaos effects. / Buyadzhi V.V., Ignatenko A.V., Ponomarenko E.L., Duborez A.V. // Abs. of the XX International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology. Varna, 2015. Pp. 84.
  322. Advanced relativistic energy approach in electron-collisional spectroscopy of multicharged ions in plasma in Debye approximation. / Buyadzhi V.V., Nikola L., Loboda A.V. et al. // Abs. of XXIX International Conference on Photonic, Electronic, Atomic Collisions. Toledo, 2015. Pp. 900.
  323. Advanced relativistic model potential approach to calculation of the radiation transition and ionization characteristics for rydberg systems. / Svinarenko A.A., Ignatenko A.V., Tkach T.B. et al. // Abs. of the 22<sup>nd</sup> International Conference on Spectral Line Shapes. UT Space Institute, Tullahoma, Tennessee, 2014. Pp.77.

324. Computational studying non-linear dynamics of laser systems with absorbing cell and backward-wave tubes with elements of a chaos. / Buyadzhi V.V., Prepelitsa G.P., Ternovsky V.B. et al. // Abs. of the XXVI IUPAP Conference on Computational Physics (CCP2014). Boston, Massachusetts, 2014. Pp.33.
325. Ignatenko A.V., Quantization of quasistationary states of Schrödinger equation for two-centre systems in DC electric field. Proc. of International Conference “Geometry in Odessa – 2012”.Odessa, 2012. Pp.91
326. Ignatenko A.V., Numerical modelling the chaotic ionization of the Rydberg atoms in an electromagnetic field. Proc. of 5<sup>th</sup> Chaotic Modeling and Simulation International Conference (CHAOS 2012). Athens, 2012. Pp. 56-57.
327. Bunyakova Yu.Ya., Prepelitsa G.P., Ignatenko A.V. New environmental sensors on basis of non-linear effects: IR laser effect on energy exchange in atmospheric gases. Proc. of 4<sup>th</sup> International Scientific & Tech. Conf. “Sensor Electronics &Microsystem Technologies. Odessa, 2010. Pp.172.
328. A Quasiparticle Fermi-Liquid Density Functional Approach to Atomic and Diatomic Systems. Spectroscopic factors // Advances in Methods and Applications of Quantum Systems in Chemistry, Physics, and Biology, / Glushkov A.V., Ignatenko A.V., Tsudik A.V. et al. Ser.: Progress in Theoretical Chemistry and Physics; edited by: Glushkov A.V., Khetselius O.Y., Maruani J. et al. Cham: Springer, 2021. Vol.33. Pp. 133-150.
329. Advanced Quantum Approach to the Calculation of Probabilities of Cooperative Electronic-Vibrational-Nuclear Transitions in Spectra of Diatomic Molecules. // Advances in Methods and Applications of Quantum Systems in Chemistry, Physics, and Biology. / Glushkov A.V., Ternovsky E.V., Mansarliysky V.F., et al; edited by: Glushkov A.V., Khetselius O.Y., Maruani J. et al. Cham: Springer, 2021. Vol.33. Pp. 181-206.
330. Advanced Quantum-Kinetic Model of Energy Exchange in Atmospheric Molecule Mixtures and CO<sub>2</sub> Laser-Molecule Interaction. // Advances in Methods and Applications of Quantum Systems in Chemistry, Physics, and Biology / Khetselius O.Y., Glushkov A.V., Stepanenko S. M. et al; edited by: Glushkov A.V., Khetselius O.Y., Maruani J. et al. Cham: Springer, 2021. Vol.33. Pp. 207-216.
331. Glushkov A.V., Khetselius O.Y. Nonlinear Dynamics of Complex Neurophysiologic Systems within a Quantum-Chaos Geometric

- Approach. // *Advances in Methods and Applications of Quantum Systems in Chemistry, Physics, and Biology* Glushkov A.V., Khetselius O.Y., Maruani J. et al. Cham: Springer, 2021. Vol.33. Pp.291-303.
332. Catalysis as an effective tool of green chemistry: Novel electrodynamic and quantum chemical computational approaches to catalytic processes modeling // *Green Chemistry and Computational Chemistry*, 1<sup>st</sup> Ed., Shared Lessons in Sustainability / Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Sofronkov A.N. et al; edited by: Mammino L. Elsevier, 2021, Ch14. Pp.333-354.
333. Frontiers in green radiochemistry: New optimized quantum approach to laser separation of isotopes and transmutation of radioactive waste // *Green Chemistry and Computational Chemistry*, 1<sup>st</sup> Ed., Shared Lessons in Sustainability / A.V. Glushkov, O.Y. Khetselius, A.A. Svinarenko et al; edited by: Mammino L. Elsevier, 2021, Ch.16. Pp. 385-402.
334. Nonlinear Dynamics of Atomic and Molecular Systems in an Electromagnetic Field: Deterministic Chaos and Strange Attractors // *Perspectives in Dynamical Systems II: Mathematical and Numerical Approaches.* / A.V. Glushkov, A.V. Ignatenko, A.A. Kuznetsova, A.A. Buyadzhi, A. O. Makarova, E.V. Ternovsky, Series: Springer Proceedings in Mathematics & Statistics; edited by: Awrejcewicz J. Cham: Springer. Vol. 363. Pp. 145-154
335. Chaos, Bifurcations and Strange Attractors in Environmental Radioactivity Dynamics of Some Geosystems // *Perspectives in Dynamical Systems II: Mathematical and Numerical Approaches.* / Glushkov A. V., Khetselius O.Yu., Sergiy M. et al. Series: Springer Proceedings in Mathematics & Statistics; edited by: Awrejcewicz J. Cham: Springer. Vol. 363. Pp. 133-144.

Наукове електронне видання

**ТЕОРЕТИЧНА СПЕКТРОСКОПІЯ ТА ДИНАМІКА  
МОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ У ВІЛЬНОМУ СТАНІ ТА В  
ЗОВНІШНЬОМУ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОМУ ПОЛІ**

МОНОГРАФІЯ

О.В. Глушков, О.Ю. Хецеліус, А.А. Свиначенко, Г.В. Ігнатенко

Відповідальний редактор:  
Глушков Олександр Васильович

**Видавець і виготовлювач**

Одеський державний екологічний університет  
вул. Львівська, 15, м. Одеса, 65016  
тел./факс: (0482) 32-67-35  
E-mail: [info@odeku.edu.ua](mailto:info@odeku.edu.ua)  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи  
ДК № 5242 від 08.11.2016