

ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Мансарлійський Валерій Федорович

УДК 539.18:539.184

ДИСЕРТАЦІЯ
РЕЛЯТИВІСТСЬКА ТЕОРІЯ ЗСУВУ ТА УШИРЕННЯ ЗА РАХУНОК
ЗІТКНЕНЬ СПЕКТРАЛЬНИХ ЛІНІЙ СКЛАДНИХ АТОМІВ В
АТМОСФЕРІ БУФЕРНИХ ГАЗІВ

(назва дисертації)

01.04.05.- оптика та лазерна фізика

(шифр і назва спеціальності)

104 – Фізика і астрономія

(галузь знань)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Мансарлійський В.Ф.

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: Глушков Александр Васильевич,
доктор фізико-математичних наук, профессор
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

Одеса – 2017

АНОТАЦІЯ

Мансарлійський В.Ф. Релятивістська теорія зсуву та уширення за рахунок зіткнень спектральних ліній складних атомів в атмосфері буферних газів.– Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.05 – «Оптика і лазерна фізика» (104 – Фізика і астрономія).– Одеський державний екологічний університет МОН України, Одеса, 2017.

Дисертація присвячена розвитку нової, прецизійної релятивістської теорії опису атомних поляризованостей, ван дер Ваальсових констант, параметрів зсуву і уширення за рахунок зіткнень спектральних ліній надтонкої структури важких складних, багатоелектронних атомів в атмосфері інертних буферних газів, в основі якої лежить використання нової версії оптимізованого методу Дірака-Фока-Штурма з послідовним урахуванням в межах релятивістської теорії збурень багаточастинкових обмінно-кореляційних ефектів, узагальненої версії обмінної теорії збурень та узагальненої кінетичної теорії форми спектральних ліній. Отримані з прийнятною для багатьох додатків (оптика, спектроскопія, фізика лазерів, плазми, астрофізика тощо) точністю переважно нові дані щодо сил осциляторів радіаційних переходів, атомних поляризованостей, ван дер Вальсових констант, параметрів зсуву, уширення спектральних ліній надтонкої структури для пар «лужний атом, Tl - атом інертного газу (He, Ne, Ar, Kr, Xe)» в широкому інтервалі температур.

Ключові слова: зсув, уширення спектральних ліній, релятивістська теорія збурень, оптимізований метод Дірака-Фока-Штурма, важкий атом, інертний газ.

Mansarliysky V.F. Relativistic theory of collisional shift and broadening of spectral lines for complex atoms in an atmosphere of buffer gases.– Qualification work as a manuscript.

Dissertation for the degree of Candidate of Science in Physics and Mathematics (Doctor of Philosophy) in speciality 01.04.05 – optics and laser physics

(104 – Physics and Astronomy). – Odessa State Environmental University of MES of the Ukraine, Odessa, 2017.

The thesis is devoted to development of new precise relativistic theory describing atomic polarizabilities, van der Waals constants, shift and broadening due to collisions of hyperfine structure spectral lines for heavy complex atoms in atmosphere of inert buffer gas, based on a new optimized Dirac-Fock-Sturm method with consistent account of exchange-correlation effects within relativistic perturbation theory, generalized exchange perturbation theory, spectral line shape kinetic theory. There are obtained (with acceptable accuracy for many applications: optics, spectroscopy, physics of lasers, plasma astrophysics, etc.) mostly new data on radiative transitions oscillator strengths, atomic polarizabilities, van der Waals constants, collision shift, broadening parameters of hyperfine spectral lines for pairs "alkali atom, TI- inert gas atom (He, Ne, Ar, Kr, Xe) over a wide temperature range.

Key words: shift and broadening of spectral lines, relativistic perturbation theory, optimized Dirac-Fock-Sturm method, heavy atom, inert gas

Мансарлийский В.Ф. Релятивистская теория столкновительного сдвига и уширения спектральных линий сложных атомов в атмосфере буферных газов.- Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук (доктора философии) по специальности 01.04.05 - «Оптика и лазерная физика» (104 - Физика и астрономия) .- Одесский государственный экологический университет МОН Украины, Одесса, 2017.

Диссертация посвящена развитию новой, прецизионной релятивистской теории описания атомных поляризуемостей, ван-дер-ваальсовых констант, параметров столкновительного сдвига и уширения спектральных линий сверхтонкой структуры тяжелых, сложных атомов в атмосфере инертных буферных газов, в основе которой лежит использование новой версии оптимизированного метода Дирака-Фока-Штурма с последовательным учетом в пределах релятивистской теории возмущений многочастичных обменно-

корреляционных эффектов, обобщенной версии обменной теории возмущений и обобщенной кинетической теории формы спектральных линий. Полученные с приемлемой для многих приложений (оптика, спектроскопия, физика лазеров, плазмы, астрофизика и т.д.) точностью преимущественно новые данные о силах осцилляторов радиационных переходов, атомных поляризуемостях, ван дер Ваальсовых константах, параметрах сдвига и уширения спектральных линий сверхтонкой структуры для пар «щелочной атом, Tl - атом инертного газа (He, Ne, Ar, Kr, Xe)» в широком интервале температур.

Ключевые слова: сдвиг и уширение спектральных линий, релятивистская теория возмущений, оптимизированный метод Дирака-Фока-Штурма, тяжелый атом, инертный газ.

Список публікацій здобувача:

1. Glushkov A.V., Mansarliysky V.F., Khetselius O.Yu., Ignatenko A.V., Smirnov A.V., Prepelitsa G.P. Collisional shift of hyperfine line for thallium in an atmosphere of the buffer inert gas// Journal of Physics: C Series (IOP, UK). 2017. Vol.810. P.012027 (4p).
2. Mansarliysky V.F., Ternovsky E.V., Ignatenko A.V., Ponomarenko E.L. Optimized relativistic Dirac-Fock-Sturm approach to calculating polarizabilities and the hyperfine line shift and broadening for heavy atoms in the buffer gas // Photoelectronics. 2017. Vol.26. P.41-47.
3. Khetselius O.Yu., Zaichko P.A., Smirnov A.V., Buyadzhi V.V., Ternovsky V.B., Florko T.A., Mansarliysky V.F. Relativistic many-body perturbation theory calculation of the hyperfine structure and oscillator strengths parameters for some heavy elements atoms and ions//Quantum Systems in Physics, Chemistry, and Biology. Series: Progress in Theoretical Chemistry and Physics, Eds. A.Tadger, R.Pavlov, J.Marvani, E.Brändas, G.Delgado-Barrio (**Springer**). 2017. Vol.30. P.171-182.

4. Mansarliysky V.F. New relativistic approach to calculating the hyperfine line shift and broadening for heavy atoms in the buffer gas // Photoelectronics. 2016. Vol.25. P.73-78.
5. Buyadzhi V.V., Glushkov A.V., Mansarliysky V.F., Ignatenko A.V., Svinarenko A.A. Spectroscopy of atoms in a strong laser field: New method to sensing AC Stark effect, multiphoton resonances parameters and ionization cross-sections// Sensor Electr. and Microsyst. Techn. 2015. Vol.12(4). P.27-36.
6. Mansarliysky V.F., Ternovsky V.B., Gurskaya M.Yu., Svinarenko A.A. Theoretical studying spectra of ytterbium atom on the basis of relativistic many-body perturbation theory: Rydberg resonances//Photoelectronics. 2017. Vol.26. P.87-95.
7. Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Mansarliysky V.F., Lopatkin Yu.M., Florko T.A., Kovalenko O.A. Collisional shift of hyperfine line for rubidium in an atmosphere of the buffer inert gas//Journal of Physics: C Series (IOP, UK). 2014. Vol.548. P.012026 (5p).
8. Khetselius O.Yu., Zaichko P.A., Mansarliysky V.F., Antoshkina O.A. The hyperfine structure and oscillator strengths parameters for some heavy elements atoms and ions: Review of data by relativistic many-body perturbation theory calculation// Photoelectronics. 2016. Vol.25. P.48-55.
9. Bunyakova Yu.Ya., Florko T.A., Glushkov A.V., Mansarliysky V.F., Prepelitsa G.P., Svinarenko A.A. Studying photokinetics of the IR laser radiation effect on mixture of the $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ gases for different atmospheric models// Photoelectronics. 2016. Vol.25. P.68-72.
10. Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Mansarliysky V.F., Ambrosov S.V., Bunyakova Yu.Ya. Application of microsystem technology "Geomath" to modeling the balance of the angular moment of the earth, parameters of atmospheric processes and radio wave guides: III. Nonstationary theory//Sensor Electr. and Microsyst. Techn. 2013. Vol.10(1). P.22-28.

11. Glushkov A.V., Mansarliysky V.F., New relativistic gauge-invariant Dirac-Fock approach to calculation of atomic polarizabilities, van der Waals constants in potentials “heavy atoms- inert gas atom” //Abs. of 5th European Workshop “Quantum Systems in Chemistry and Physics”.-Uppsala (2000, Sweden).-2000.-P.152.
12. Mansarliysky V.F., New relativistic gauge-invariant Dirac-Fock based approach to calculation of a collisional shift and broadening of hfs spectral lines for heavy atoms in atmosphere of inert gases// Abs.of 8th European Workshop “Quantum Systems in Chemistry and Physics”.- Spetses (Greece).-2003.-P.157.
13. Bunyakova Yu.Ya., Glushkov A.V., Mansarliysky V.F., Sakun T.N, New environmental sensors on basis of non-linear spectral effects: IR laser effect of kinetic atmosphere environment cooling //Abs. of 6th International Scientific and Technical Conference "Sensor Electronics and Microsystem Technologies" (with the Exhibition of sensors developments and industrial samples) "SEMST-6".- Odessa (Ukraine).-2014.-P.42.
14. Mansarliysky V.F., Khetselius O.Yu., Mischenko E.V., Shevchuk V.G., Interatomic potentials, collisional line shift and broadening for alkali atoms in an atmosphere of the buffer inert gas//Abs. of the International Conference on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology.- Odessa (2016, Ukraine).- 2015.-P.30.
15. Mansarliysky V.F., Relativistic theory of collisional shift and broadening of spectral lines for complex atoms in an atmosphere of buffer gases//Abs. of the International Conference «Quantum Geometry, Dynamics and Spectroscopy.- Odessa (Ukraine).-2015.-P.21.
16. Mansarliysky V.F., The new optimized Dirac-Fock approach in theory of atomic spectra//Abs. of the International Conference on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology.- Odessa (Ukraine).- 2015.-P.95.
17. Buyadzhi V.V., Mansarliysky V.F., Glushkov A.V., Kuznetsova A.A., Khetselius O.Yu., Resonance phenomena in heavy He-Be-like multicharged ions

- collisions//Abs. of the 8th International Conference on the Physics of Highly Charged Ions (HCI 2016).-Kielce (Polland).-2016.-P.116 (PA50).
18. Glushkov A.V., Mansarliysky V.F., Khetselius O.Yu., Buyadzhi V.V., Florko T.A. Collisional shift and broadening of hyperfine lines for heavy atoms in an atmosphere of the buffer inert gas // Abs. of the 23rd International Conference on Spectral Lines Shapes.-Torun (Polland). 2016. P. 127.
 19. Glushkov A.V., Mansarliysky V.F., Buyadzhi V.V., Khetselius O.Yu., Gurskaya M.Yu., Chaos-geometric attractor and quantum neural networks approach to simulation chaotic evolutionary dynamics of atomic collision systems//Abs. of International Conference “Perspectives in Nonlinear Dynamics” (PNLD 2016).-The Humboldt-University, Berlin (Germany).-2016.-P.P18.
 20. Mansarliysky V.F., Buyadzhi V.V., Glushkov A.V., Kuznetsova A.A., Khetselius O.Yu., Resonance phenomena in heavy He-Rb-like ions collisions//Abs. of the 13th SPARC Topical Workshop Jagiellonian University.-Kraków (Poland).-2016.-P.P03.
 21. Glushkov A.V., Gurskaya M.Yu., Khetselius O.Yu., Ignatenko A.V., Mansarliysky V.F., Smirnov A.V., Computational Code in Atomic and Nuclear quantum optics: computing multi- photon and autoionization resonances in a strong external electromagnetic field//Abs. of 28thIUPAP Conference on Computational Physics.-Gauteng (South Africa).-2016.-P.20 (ID-113)
 22. Svinarenko A.A., Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Mansarliysky V.F. , Buyadzhi V.V., Smirnov A.V., Relativistic density functional theory with accounting for nuclear and radiation corrections for heavy atomic (nuclear) systems// XXI International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology.- Vancouver (BC, Canada).-2016.-P.58.
 23. Mansarliysky V. F., Antoshkina O. A., Khetselius O. Yu., Quantization of states of the bispinor Dirac equation with special radiation potentials and parity nonconservation effect in heavy finite Fermi-system// Abstr.of International Conference “Geometry in Odessa-2016”.-Odessa (Ukraine).-2016.-P.9.

24. Glushkov A.V., Mansarliysky V.F., Gurskaya M.Yu., Dubrovskaya Yu.V., Svinarenko A.A., Spectroscopy of heavy quarkonia: Energy levels splitting and relativistic corrections//Abs. of the International Nuclear Physics Conference.-Adelaide (Australia).-2016.-P.ID472.
25. Mansarliysky V.F., Relativistic optimized Dirac-Fock approach to computing the spectral lines collisional shift and broadening for heavy atoms perturbed by the noble gas atoms //Abs. of the International Young Scientists (and workshop) Symposium on Optics of Multicharged Ions and New Ionic Technologies.-Odessa (Ukraine).-2016.-P.16.

ЗМІСТ

стр.

Анотація.....	2
Список публікацій здобувача.....	4
ЗМІСТ	9
Список скорочень в тексті дисертації, сталі, одиниці.....	12
ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ	13
РОЗДІЛ I. СУЧАСНИЙ СТАН ТЕОРІЇ ОБЧИСЛЕНЬ МІЖАТОМНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ, ЗСУВУ ТА УШИРЕННЯ СПЕКТРАЛЬНИХ ЛІНІЙ АТОМІВ В АТМОСФЕРІ БУФЕРНИХ ГАЗІВ. ЯКІСНІ АСПЕКТИ ТЕОРІЇ ЗСУВУ ТА УШИРЕННЯ СПЕКТРАЛЬНИХ ЛІНІЙ ЗА РАХУНОК ЗІТКНЕНЬ	21
1.1. Вступні зауваження	21
1.2. Якісні і модельні аспекти теорії зсуву та уширення спектральних ліній за рахунок зіткнень	24
1.3. Потенціальні аспекти уширення спектральних ліній активних атомів за рахунок взаємодії із буферними атомами.....	32
1.4. Елементи квантової теорії зсуву та уширення спектральних ліній надтонких переходів в буферній газовому середовищу.....	35
1.5. Огляд теоретичних методів обчислення параметрів міжатомних потенціалів, спектроскопічних характеристик багатоелектронних атомних систем. Актуальні проблеми сучасних теорій	42
РОЗДІЛ II. НОВИЙ РЕЛЯТИВІСТСЬКИХ ПІДХІД ДО ОБЧИСЛЕННЯ АТОМНИХ ПОЛЯРИЗУЄМОСТЕЙ. ВАН ДЕР ВААЛЬСОВИХ СТАЛИХ, ПАРАМЕТРІВ ЗСУВУ ТА УШИРЕННЯ СПЕКТРАЛЬНИХ ЛІНІЙ ВАЖКИХ АКТИВНИХ АТОМІВ В АТМОСФЕРІ БУФЕРНИХ ГАЗІВ	47
2.1. Вступні зауваження	47
2.2. Теоретичні основи узагальненої кінетичної теорії форми спектральних ліній	49

	10
2.3. Теоретичні основи релятивістської багаточастинкової теорії збурень з оптимізованим дірак-фоківським нульовим наближенням.....	56
2.3.1 Загальні рецепти та гамільтоніан атомної задачі.....	56
2.3.2 Поправки першого порядку теорії збурень. Секулярна матриця. Кулонівська та брейтівська частини.....	61
2.3.3 Поправки другого та вищих порядків теорії збурень. Обмінно-кореляційні ефекти.....	65
2.4. Релятивістський енергетичний підхід в задачах визначення амплітуд переходів. Процедура оптимізації базису релятивістських орбіталей.....	70
2.5. Новий релятивістський підхід до визначення поляризованостей атомів, ван дер ваальсових сталих. Удосконалений метод Дірака-Фока-Штурма для урахування станів континууму.....	76
2.6. Висновки до розділу II.....	82
РОЗДІЛ III. РЕЗУЛЬТАТИ ОБЧИСЛЕННЯ ПАРАМЕТРІВ СПЕКТРАЛЬНИХ ЛІНІЙ АКТИВНИХ АТОМІВ ЛУЖНИХ ТА ІНШИХ ЕЛЕМЕНТІВ В АТМОСФЕРІ БУФЕРНИХ ІНЕРТНИХ ГАЗІВ.....	83
3.1. Вступні зауваження	83
3.2. Розрахунок одно-електронних енергій, сил осциляторів (дипольних матричних елементів) переходів в активних атомах Rb, Cs, Tl	84
3.2.1 Тестові обчислення одно-електронних енергій в лужних атомах у вільному стані: Rb, Cs	84
3.2.2 Тестові обчислення дипольних матричних елементів, сил осциляторів радіаційних переходів в лужних атомах та атому талію у вільному стані: Rb, Cs, Tl	88
3.2.3 Розрахунок статичних поляризованостей лужних атомів та атомів інертних газів Na, Rb, Cs в основному стані.....	92
3.3. Результати обчислення ван-дер-ваальсових сталих, параметрів зсуву спектральних ліній надтонких переходів для атомів Rb, Cs в атмосфері буферного газу He, Kr	95

3.4. Результати обчислення ван-дер-ваальсових сталих, параметрів зсуву спектральних ліній надтонкого переходу для атому Tl в атмосфері буферних газів He, Ne, Ar, Kr, Xe.....	100
3.5. Заключні зауваження.....	107
ВИСНОВКИ	109
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	112
ДОДАТОК	138

Список скорочень в тексті дисертації, сталі, одиниці

ДКШ (DKS) – Дірака- Кона-Шема (Dirac-Kohn-Sham) метод
 ДФ (DF) - Дірака-Фока (Dirac-Fock) метод
 ДФШ (DFS) - Дірака-Фока-Штурма (Dirac-Fock-Sturm) метод
 ДФШО (DFSO) - Дірака-Фока-Штурма (Dirac-Fock-Sturm optimized) метод
 DFM- функціонала густини (Density Functional) метод
 КЕД (QED)– квантовоелектродинамічний (quantum electrodynamics)
 КП (QA) – кулонівське наближення (Coulomb approximation)
 L-наближення – наближення Levdine
 МП (MP) – модельний потенціал (model potential)
 НТС (HFS) – надтонка структура (hyperfine structure)
 ОТЗ – обмінна теорія збурень,
 РХФ (RHF) – релятивістський ХФ (relativistic Hartree-Fock) метод
 ТЗРХФ (PTRHF) – теорія збурень з «0» RHF наближенням
 ТЗДФ (PTDF) – теорія збурень з «0» DF нульовим наближенням
 QDM – квантового дефекту (Quantum Defect) метод
 С-наближення - наближення Clementi-Rothaan
 СС – зв’язаних кластерів (Coupled Cluster) метод
 СУП (SCF) – самоузгоджене поле (self-consistent field)
 ТЗ (PT) – теорія збурень (perturbation theory)
 ФГ – функціонал густини (метод)
 ХФ (HF) – Хартрі-Фок (Hartree-Fock) метод
 vdW - Ван дер ваальсов (van der Waals) потенціал
 Z-наближення - ефективного заряду наближення

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 $R_\infty=1,0973732 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ Борівський радіус $\hbar^2/me^2=0,5291773 \text{ \AA}$;
 Постійна тонкої структури $\alpha=e^2/\hbar c, 1/\alpha=137,03597$;

Одиниці. Всюди, де не зазначено, використані атомні одиниці: $e=1, \hbar=1, m=1$ ($c=137,03597$). 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 одиниця енергії (а.о.е.) $me^4/\hbar^2=2R_\infty=27,2116 \text{ эВ}=4,3598 \cdot 10^{-18}$ Дж= $2,19475 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ ($me^4/2\hbar^2= R_\infty$ – Рідберг). Енергія в кулонівських одиницях (к.о.): $1 \text{ к.о.е.} = Z^2 \text{ а.о.е.}$ (Z – заряд ядра атома).

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. За теперішнього часу в атомній оптиці та спектроскопії, зокрема, спектроскопії зіткнень важких атомів в атмосфері буферних газів, спостерігається надто значний прогрес, обумовлений як використанням принципово нових експериментальних методів досліджень (активне використання криогенних приладів, магнітно-оптичних пасток, прискорювачів, джерел інтенсивного лазерного випромінювання і т.і.) тощо), так й різким зростанням необхідності наявності прецизійних спектральних даних для багаточисленних додатків сучасної оптики, спектроскопії та лазерної фізики, астрофізики, діагностики іонізованих газів та безпосередньо лабораторної, астрофізичної та лазерної плазми, фізики термоядерного синтезу, квантової електроніки, квантової хімії та молекулярної фізики (до речі уточнення законів взаємодії атомних частинок), для постановки принципово резонансних експериментів в атомній та молекулярній оптиці та інших. Сюди ж без сумніву слід додати такі принципово нові напрямки досліджень оптики та спектроскопії як з'ясування ролі електрослабких взаємодій у атомній оптиці, дослідження властивостей бозе-конденсату у парах рідбергівських криогенних лужних елементів (де задача опису зсуву та уширення спектральних ліній є надто важливою та актуальною), побудова нових квантових (атомних) стандартів частоти, атомних годинників, радіаційних атомних машин Карно, фонтанів холодних атомів і т.і. Хоча історія досліджень спектральних ліній, в особливості звичайних оптичних E1 та інш. переходів, атомів в буферному середовищі почалася фактично з початку розвитку квантової теорії і для вказаної задачі на сьогодні досягнутий відомий прогрес, але у випадку досліджень зсуву та уширення спектральних ліній надтонкої структури (НТС) важких атомів в атмосфері буферних газів ситуація є вкрай незадовільною. Хоча для розв'язання багатьох задач сучасної атомної спектроскопії в теорії розвинуто досить велика кількість різноманітних моделей, напр., кулонівська апроксимація (CA), метод квантового дефекту (QDM), та методів, зокрема, різні

версії методів самоузгодженого поля (СУП) Хартрі - Фока (ХФ=HF), Дірака-Фока (ДФ=DF), відповідні методи теорії збурень (ТЗ) з ХФ, ДФ, модельним потенціалом (МП) нульового наближення, ТЗ за потенціалом міжелектронної взаємодії, за параметром $1/Z$ (Z - заряд ядра), обмінні ТЗ, ТЗ Релея-Шредінгера, Меллера-Плессета, різні версії методу функціоналу густини (ФГ=DFT) у різних варіаціях, метод функцій Гріна та багато інших, тим не менш, конкретно розв'язання задачі обчислення параметрів спектральних ліній на основі більшості з перелічених методів залишається достатньо далеким від задовільного рівня та потреб різноманітних оптичних додатків. До числа ключових проблем, як і раніше, відноситься досить величезні погрішності при обчисленні атомних поляризованостей, міжатомних потенціалів, параметрів спектральних ліній в особливості НТС, що в свою чергу потребує обов'язкового, акуратного урахування складних обмінно-кореляційних ефектів, у тому числі, колективних багаточастинкових кореляцій, енергетичної залежності міжквaziчастинкової взаємодії, швидкого розмазування вихідного стану по незоромому набору атомних конфігурацій, тиску континууму та, забезпечення виконання принципу калібрувальної інваріантності в радіаційних амплітудах та атомних матричних елементах, використання оптимізованих базисів релятивістських орбіталей із додатковим блоком штурмівських доповнень тощо. Таким чином, розробка послідовної теорії опису параметрів спектральних ліній НТС важких атомів в атмосфері буферних газів залишається дуже актуальною та гострою проблемою сучасної оптики та спектроскопії.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження, виконані в роботі, увійшли до планів НДР Одеського державного екологічного університету (2003-2016): "Квантово-механічні методи розрахунку атомно-молекулярних систем у зовнішніх електричному і лазерному полях. Нелінійні селективні фотопроекти в атомах і молекулах", "Квантово-механічні методи розрахунку ядерних, атомних і молекулярних систем у зовнішніх електричному, магнітному і лазерному полях. Динамічний хаос в атомних і мультіосциляторних системах", "Розвиток і застосування

нових методів обчислювальної математики і математичної фізики в задачах класичної, квантової механіки, КЕД” (№ держр. 0104U002222, 0104U002223), “Розвиток нових високоточних методів розрахунку елементарних атомних процесів, включаючи процеси у полі лазерного випромінювання, та нових оптимальних технологічних схем лазерного розділення ізотопів“ у відп. з грантом Президента України від 26.06.08 № 207/2008рп (N держр. 0108U010783), НДР “Розвиток та застосування кібернетичних методів до дослідження динаміки ієрархічних хаотичних процесів у квантових, інформаційних системах“ (№ держр.0111U000332), “Розвиток і застосування нових квантово-механічних і КЕД методів в задачах обчислювальної математики та математичної фізики, теорії ядра і частинок, квантовій геометрії“ (№ держр. 0109U000348), “Розвиток і застосування нових методів обчислювальної математики і математичної фізики в задачах теоретичної квантової оптики і атомної та ядерної спектроскопії“ (№ держр. 0111U005225).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є розвитку нової, прецизійної релятивістської теорії опису атомних поляризованостей, ван дер Ваальсових констант, параметрів зсуву і уширення за рахунок зіткнень спектральних ліній надтонкої структури важких, складних атомів в атмосфері інертних буферних газів і її використання у розрахунках параметрів сил осциляторів, поляризованостей, параметрів зсуву та уширення ліній НТС лужних та інших атомів в атмосфері буферних інертних газів.

Для досягнення мети дослідження були сформульовані такі завдання:

- Розвиток нової, релятивістської теорії опису зсуву і уширення за рахунок зіткнень НТС спектральних ліній важких атомів в атмосфері інертних буферних газів;
- Розвиток нової версії оптимізованого методу Дірака-Фока-Штурма (DFSO) з послідовним урахуванням в межах релятивістської багато-квазічастинкової ТЗ обмінно-кореляційних ефектів, зокрема, за рахунок використання одно- та дво-частинкових кореляційних (поляризаційних) потенціалів;

- Розвиток нової процедури обчислення (сил осциляторів) радіаційних переходів в межах релятивістського енергетичного формалізму з використанням ефективних DF базисів релятивістських орбіталей і акуратним урахуванням послідовного урахування складних багато-квазі-частинкових обмінно-кореляційних ефектів;

- Розвиток нової, прецизійної схеми обчислення атомних поляризованостей, ван дер вальсових сталих у відповідному потенціалі взаємодії «важкий активний атом - атом буферного газу» з використанням оптимізованих базисів DFSO і використанням штурмівських доповнень до базису орбіталей, урахуванням релятивістських та обмінно-кореляційних ефектів;

- Обчислення енергій та сил осциляторів радіаційних переходів, енергетичних параметрів атомів рубідію, цезію, талію, поляризованостей лужних та інших атомів, ван дер Ваальсових констант для атомних пар: «лужним атом – атом інертного газу»;

- Обчислення міжатомних потенціалів, локального та за рахунок зіткнень зсуву і адіабатичного уширення спектральних ліній НТС лужних атомів рубідію, цезію, таллію в атмосфері буферних інертних газів у широкому інтервалі температур, порівняння з наявними експериментальними даними та теоретичне передбачення спектральних параметрів для пар, для яких відсутні будь-які літературні дані.

Об'єкт дослідження – спектроскопія атомів, квазімолекул і теорія спектральних ліній.

Предмет дослідження – релятивістська теорія зсуву та уширення спектральних ліній складних атомів в атмосфері буферних інертних газів.

Методи дослідження: методи квантової механіки і квантової електродинаміки для атомів та квазімолекул, кінетична теорія форми спектральних ліній, обчислювальні квантово-фізичні методи, метод диференціальних рівнянь, метод Рунге-Кутта тощо.

Наукова новизна отриманих результатів пов'язана з вирішенням нової наукової проблеми релятивістської теоретичної прецизійної спектроскопії

зіткнень важких атомів в атмосфері буферних інертних газів із описом параметрів зсуву та уширення НТС спектральних ліній і полягає у наступному:

- Вперше в атомній оптиці та спектроскопії розвинута нова версія оптимізованого методу DFSO з послідовним урахуванням в межах релятивістської багато-квазічастинкової ТЗ одно- та багато-частинкових обмінно-кореляційних ефектів, зокрема, за рахунок використання одно- та дво-частинкових кореляційних потенціалів;

- Вперше розвинута прецизійна релятивістська теорія опису зсуву і уширення за рахунок зіткнень НТС спектральних ліній надтонкої структури важких складних атомів в атмосфері інертних буферних газів з використанням нової версії методу DFSO, узагальненої кінетичної теорії форми спектральних ліній, узагальненої версії обмінної ТЗ;

- Вперше з використанням релятивістського енергетичного формалізму оптимізованого методу DFSO, який включає блок штурмівських доповнень та акуратне урахування складних обмінно-кореляційних ефектів з метою виконання принципу калібрувальної інваріантності, розвинуті нові схеми обчислення радіаційних амплітуд, атомних поляризованостей, ван дер вальсових сталих у відповідному потенціалі взаємодії «важкий активний атом-атом буферного газу»

- На прикладах обчислення енергій та сил осциляторів радіаційних переходів у спектрах атомів Rb, Cs, Tl, поляризованостей лужних та інших атомів (He (1S), Ne (1S), Ar (1S), Kr (1S), Xe (1S), Rb ($5s^2S$), Cs($6s^2S$)) та ван дер Ваальсових констант для атомних пар: Rb, Cs, Tl - He, Ne, Ar, Kr, Xe показано, що для отримання спектроскопічної точності принципово важливим є достатньо повне урахування складних одно-та багатоквазічастинкових обмінно-кореляційних ефектів, оптимізація базису орбіталей, виконання принципу калібрувальної інваріантності; величина калібрувально неінваріантних внесків до радіаційних ширин Rb, Cs, Tl не перевищує 1%.; частина даних з прийнятною точністю отримана вперше;

- На основі нової релятивістської теорії вперше отримані достатньо прецизійні дані щодо зсуву f_p та адіабатичного уширення Γ_a за рахунок зіткнень спектральних ліній НТС лужних атомів рубідію, цезію, ^{85}Tl в атмосфері ряду інертних газів (He, Ne, Ar, Kr, Xe) у широкому інтервалі температур ($T = 200\text{-}1000^\circ\text{K}$), які демонструють порушення відомого в теорії спектральних ліній універсального співвідношення Foley ($\Gamma_a \sim f_p$); значна частина спектральних даних з прийнятною точністю отримана вперше, а для ряду пар, напр., Cs-Kr, ^{205}Tl -Ar та інш. шукані дані отримані взагалі вперше.

Практичне значення отриманих результатів. Розвиток прецизійної теорії НТС спектральних ліній, зокрема, їх зсуву та уширення за рахунок зіткнень та отримані на їх основі нові спектральні дані атомних поляризованостей, ван дер Ваальсових констант, параметрів зсуву і уширення за рахунок зіткнень спектральних ліній надтонкої структури важких, складних атомів в атмосфері інертних буферних газів можуть бути дуже корисними та багаточисельно використані в різноманітних додатках сучасної оптики, спектроскопії та лазерної фізики, астрофізики, діагностики іонізованих газів та безпосередньо лабораторної, астрофізичної та лазерної плазми, фізики термоядерного синтезу, квантової електроніки, квантової хімії та молекулярної фізики (до речі уточнення законів взаємодії атомних частинок), для постановки принципово резонансних експериментів в атомній та молекулярній оптиці та інших. Дані про характеристики спектральних ліній надто важливі для таких нових галузей оптичних досліджень як дослідження так званого бозе конденсату, зокрема, криогенних лужних систем, побудова нових квантових (атомних) стандартів частоти, атомних годинників, радіаційних атомних машин Карно. Наведена в роботі спектральна інформація, зокрема, стосовно параметрів спектральних ліній НТС важких атомів, як правило, істотно перевищують за точністю всі наявні в літературі аналогічні дані, при цьому частина даних представлена вперше і вперше може бути використана у перелічених вище додатках.

Особистий вклад претендента. Всі результати, які складають основний зміст дисертації і закладають основи нового методу вирішення наукової

проблеми опису атомних поляризованостей, ван дер Ваальсових констант, параметрів зсуву та уширення за рахунок зіткнень спектральних ліній НТС важких атомів в атмосфері буферних інертних газів, у тому числі розвиток нової оптимізованої версії методу DFS, отримані особисто автором. Наведені в роботі нові спектральні дані для радіаційних амплітуд, атомних поляризованостей, ван дер Ваальсових констант, параметрів зсуву та уширення за рахунок зіткнень спектральних ліній належать особисто автору. В публікаціях у співавторстві автору належать основні ідеї, виведення формул та їх обґрунтування, всі дані обчислень, їх аналіз і основні висновки. Автор вважає своїм обов'язком висловити глибоку подяку науковому керівнику, проф. Глушкову О.В. за багаторічні консультації.

Апробація результатів дисертації. Головні результати роботи були представлені та обговорювались на таких наукових конференціях, конгресах: 5th European Workshop “Quantum Systems in Chemistry and Physics” (Uppsala, Sweden, 2000), 8th European Workshop “Quantum Systems in Chemistry and Physics” (Spetses, Greece, 2003), 6th International Scientific and Technical Conference "Sensor Electronics and Microsystem Technologies" (with the Exhibition of sensors developments and industrial samples; Odessa, Ukraine, 2014), International Conference on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology (Odessa, Ukraine, 2015), 8th International Conference on the Physics of Highly Charged Ions (HCI, Kielce, Poland, 2016), 23rd International Conference on Spectral Lines Shapes (ICSLS, Torun, Poland, 2016), International Conference “Perspectives in Nonlinear Dynamics” (PNLD, Berlin, Germany, 2016), 13th SPARC Topical Workshop, Jagiellonian University (Kraków, Poland, 2016), 28th IUPAP Conference on Computational Physics (Gauteng, South Africa, 2016), International Conference « Quantum Geometry, Dynamics and Spectroscopy (Odessa, Ukraine, 2015), XXI International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology (Vancouver, BC, Canada, 2016), International Conference “Geometry in Odessa-2016” (Odessa, Ukraine, 2016), International Nuclear Physics Conference (Adelaide, Australia, 2016), International Young Scientists (and workshop) Symposium on

Optics of Multicharged Ions and New Ionic Technologies (Odessa, Ukraine, 2016), а також та наукових семінарах НДІ фізики Одеського національного університету ім. І.Мечникова, Одеського національного політехнічного університету, ОДЕКУ, International Centre on Quantum Optics and Laser Physics (Odessa), N.Copernicus Toruń University (Poland).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи викладені в 25 наукових публікаціях, у т.ч., 1 монографії (Springer), 9 статтях у провідних міжнародних фахових журналах і виданнях (всі входять до міжнародних науково-метричних баз типу Scopus та ін.), а також 15 тезах і матеріалах доповідей на міжнародних конференціях.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 142 стор. машинописного тексту, містить у собі 4 рис., 20 таблиць, складається з вступу, 3-х розділів, висновків, списку використаних джерел (227 найм.), додатку.

РОЗДІЛ I
СУЧАСНИЙ СТАН ТЕОРІЇ ОБЧИСЛЕНЬ МІЖАТОМНИХ
ПОТЕНЦІАЛІВ, ЗСУВУ ТА УШИРЕННЯ СПЕКТРАЛЬНИХ ЛІНІЙ
АТОМІВ В АТМОСФЕРІ БУФЕРНИХ ГАЗІВ. ЯКІСНІ АСПЕКТИ ТЕОРІЇ
ЗСУВУ ТА УШИРЕННЯ СПЕКТРАЛЬНИХ ЛІНІЙ ЗА РАХУНОК
ЗІТКНЕНЬ

1.1 Вступні зауваження

Як вказувалося у вступі, розвиток теорії спектральних ліній атомних систем, зокрема, їх зсуву та уширення за рахунок зіткнень на протязі довго часу відноситься до одного з актуальних та досить складних класів задач сучасної оптики, спектроскопії та лазерної фізики. Крім теоретичних аспектів, розробка прецизійних підходів до опису характеристик спектральних ліній, їх зсуву та уширення при взаємодії із іншими атомами має досить важливу практичну значущість. Дійсно, докладне знання форми спектральних ліній, зокрема переходів між підрівнями надтонкої структури (НТС), є важливим для багатьох сучасних наукових напрямків [1-52]. При чому не тільки безпосередньо оптики та спектроскопії, але й наприклад, радіоастрономії, постановки принципово резонансних експериментів в атомній та молекулярній оптиці, побудови нових квантових стандартів частоти, атомних годинників та ін. Ще одна принципово нова галузь застосувань даних про спектральні лінії атомних систем відноситься до досліджень так званого бозе конденсату, зокрема, кріогенних лужних систем, де взаємодія між атомами несе риси нової, так званої резонансної взаємодії за рахунок зіткнень.

Варто також пам'ятати й класичні прикладні застосування результатів досліджень характеристик спектральних ліній атомів в атмосфері буферних газів, зокрема, в ряді додатків в астрофізиці, діагностиці іонізованих газів та безпосередньо лабораторної, астрофізичної та лазерної плазми, фізики

термоядерного синтезу, квантової електроніки, а також, квантової хімії та молекулярної фізики (див. [1-165]).

Сучасний стан проблематики кількісного обчислення параметрів спектральних ліній має декілька цікавих аспектів. По-перше, суттєвий прогрес обчислювальної техніки разом із розробкою нових квантово-механічних та навіть квантово-електродинамічних підходів дозволяє потенційно формулювати опис спектральних ліній атомів в атмосфері буферних газів на досить високому прецизійному рівні. З іншого боку, не дивлячись на це, ціла низка принципових теоретичних проблем досі очікує свого розв'язання, зокрема, навіть використання потужних обчислювальних ресурсів досі не дозволяє адекватно з високою, спектроскопічною точністю отримувати надто корисні спектральні дані для багатьох додатків. Причина, зокрема, міститься в тому, що за теперішнього часу задача адекватного прецизійного обчислення параметрів контуру спектральних атомних ліній в буферному середовищі з урахуванням всіх можливих взаємодій представляється вкрай складною і далекою від свого рішення, не дивлячись на велику кількість існуючих (до речі, достатньо спрощених) різних моделей і теорій; див. далі.

Наприклад, розрахунок зсуву спектральних ліній НТС переходів, викликаний зіткненнями випромінювальних атомів в інертному буферному газі, проводився в багатьох роботах [1-8,87-94,147-150], але всі розрахунки проводились для дворівневої системи у квазістатичному наближенні за напрямом руху атомів, що зіштовхуються. Між тим реальні атоми є багаторівневими, а умови квазістатичності для легких атомів виконуються доволі притягнуто, і більш того квантові поправки (та ефекти) можуть бути доволі суттєвими. Уширення ліній в більшій частині цих робіт прецизійно не розраховувалося, хоча для багатьох цілей, наприклад, в умовах коли на атомну систему впливають резонансні радіочастотне та оптичне поля нагнітання, важливо знати також ширину спектральних ліній. Однак, на теперішній час частково ця задача досить ефективно вирішувалась (див., напр., [1-5,11-18,151-203]), але достатньо послідовна, узагальнена, прецизійна квантово-механічна

теорія зсуву та уширення ліній, наприклад НТС переходів з урахуванням багатьох підрівнів нажаль також не розглядалася. Самі ж розрахунки несли в собі в багатьох випадках випадковий модельний характер (див., наприклад огляди [1-5,11-12]), тому оцінка точності отриманих результатів є доволі складною. За вказаними вище причинами викликає значну зацікавленість послідовне квантово-механічне рішення задачі про форму лінії, яке б дозволило отримати результат з контрольованим ступенем точності. По суті, прецизійне обчислення параметрів спектральних ліній, їх зсуву та уширення в буферному середовищі потребує, як мінімум, прецизійних даних щодо міжатомних потенціалів (потенційних кривих енергії відповідних атомних пар), по друге використання коректних версій так званих обмінних теорій збурень, потребує, обов'язкового використання так званих оптимізованих базисів електронних хвильових функцій, які б відповідали принципу калібрувальної інваріантності, зокрема, під час обчислення ймовірностей переходів (сил осциляторів). Тобто, невиконання принципу калібрувальної інваріантності в базисах багатьох версій стандартних та нестандартних (обмінних ТЗ (ОТЗ) і т. і.) ТЗ, значні обчислювальні труднощі під час урахування досить складних багаточастинкових обмінно-кореляційних ефектів (незважаючи на відомий прогрес обчислювальної техніки та розвиток так званих багатоконфігураційних методів квантової теорії) [1-5,92,93,204-227] , як й раніше, залишаються дуже складними фундаментальними проблемами сучасної квантової теорії атомних систем, й, зокрема, квантової теорії зсуву та уширення спектральних ліній в атмосфері буферних газів.

Слід додати, що ситуація суттєво ускладнюється при побудові теорії обчислення зсуву та уширення спектральних ліній надтонкої структури, де принципово важливим є послідовне та коректне визначення правильного гамільтоніану надтонкої взаємодії. Дійсно, в гамільтоніані НТС взаємодії формально слід враховувати як магнітну дипольну взаємодію моментів електрона і ядра активного атома, так і електричну квадрупольну взаємодію.

Важливо тут нагадати, що моменти ядер більшості ізотопів інертних атомів, які обирають в якості буферних, дорівнюють нулю.

1.2 Якісні і модельні аспекти теорії зсуву та уширення спектральних ліній за рахунок зіткнень

Слід нагадати, що (див. напр., [1-5,92,93]) змінення форми спектральних ліній, що викликається зіткненнями даного атому, який одночасно випромінює або поглинає частинки, з іншими частинками, фізично природно веде до уширення, зсуву, асиметрії та іноді навіть появи дифузних смуг, причому довгий час принциповий підхід до опису цих явищ базувався на так званих лінійних моделях, в сенсі залежностей від, скажемо, густини атомів буферного газу, або температури. Стартуючи з досить ясної фізичної картини та природних уявлень типу «міжатомне зіткнення (взаємодія) – зсув та уширення спектральних ліній» не важко побачити й нові можливості для вивчення ефектів збурення атомних та молекулярних термів, а також, що є дуже важливим, можливості розв'язання оберненої задачі. Маючи прецизійні дані щодо параметрів спектральних ліній у парах атомів, що зіштовхуються, очевидно цінними та можливим стає дослідження за допомогою спектроскопії міжатомних і міжмолекулярних потенціалів взаємодії, уточнення та перевірка традиційних моделей типу ван дер Ваальсу або Ленард-Джонсу, або, напр., нових потенціалів резонансної взаємодії з урахуванням каналів квантових зіткнень кріогенних атомних пар. Беручи до уваги сказане вище, стає ясным та очевидним, чому розгляданий клас задач становить інтерес не тільки для фізиків-оптиків (спектроскопістів), теоретиків і експериментаторів, так й тих фахівців, які розв'язують актуальні задачі сучасної астрофізики, квантової електроніки, квантової хімії молекул та твердого тіла, побудови принципово нових типів квантово-оптичних приладів (атомних годинників, радіаційних атомних машин Карно, тощо).

Цікаво, але перший огляд, присвячений якісним аспектам теорії зсуву та уширення спектральних ліній, був написаний відомим Вейскопфом ще в 1933 році, практично після декількох років побудови та перших застосувань апарату квантової механіки. Маргенау і Ватсон опублікували великий огляд теоретичних і експериментальних робіт, виконаних до 1936 р., а далі у наступні роки відповідні огляди були написані Шульцем, Будіні і Унзольдом (див. огляд в [11-14], а також монографії Собельмана та інших [1-5]). Більшість перших моделей опису зсуву та уширення спектральних ліній за рахунок зіткнень базувалися на достатньо простих уявленнях та якісних аспектах.

Одним з перших достатньо простих підходів до опису спектральних ліній була так звана загальна теорія ефектів тиску у бінарному наближенні. Активно застосовувалась так звана стандартна модель осцилятора зі змінною частотою (див. [3]). При цьому очевидні фізичні особливості щодо поведінки спектральних ліній легко пояснюються, оскільки їх уширення викликається взаємодією атома з оточуючими частинками, й очевидно ефект залежить від концентрації збурюючих частинок (у цьому сенсі говорять про ефект тиску; див., напр., [3,11,12]). Обов'язковим припущенням у шуканих моделях є те, що відносний рух збуреного атому і частинки, є квазікласичним; більш того, згідно з [3] шукана траєкторія є прямолінійною, збурення – адіабатичним, плюс спрацьовує ефект бінарних взаємодій; Тоді при прольоті частинки, що збурює даний атом, на останній діє зовнішнє поле

$$V(R) = V \sqrt{\rho^2 + v^2 (t - t_0)^2}, \quad (1.1)$$

де t_0 - момент найбільшого зближення;

v - відносна швидкість, яка залежить від тиску та температури буферного середовища;

R - відстань до частинки, що збурює у момент часу t ,

ρ - прицільна відстань.

Згідно з [3,5], уширення спектральної лінії відбувається завдяки втраті монохроматичності коливань й для певного закону змінення частоти осцилятора $\chi(t)$ форма спектральної ліній визначається наступним розкладом:

$$I(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \left| \frac{1}{\sqrt{2\pi T}} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} f(t) e^{-i\omega t} dt \right|^2 = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi T} \left| \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} e^{-i(\omega - \omega_0)t + i\eta(t)} dt \right|^2, \quad (1.2)$$

$$\eta(t) = \int_{-\infty}^t \chi(t') dt'.$$

де ω_0 - незбурена частота;

$\chi(t)$ - зсув частоти внаслідок міжчастинкової взаємодії.

Зазвичай, крім уширення спектральної лінії прийнято казати й про зсув максимуму лінії; при цьому, ширина лінії звичайно у спектральному сенсі визначається як відстань між точками спектрального контуру ω_1 і ω_2 , для яких виконується умова: $I(\omega_1) = I(\omega_2) = \frac{1}{2} I_{\max}$. Узагальнення моделі на випадок великої кількості зіткнень докладно описано, напр. в [3,86,87], й в принциповому плані передбачає використання такого виразу для функції $\chi(t)$:

$$\chi(t) = C_n \sum_i \left\{ \rho_i^2 + \nu^2 (t - t_i)^2 \right\}^{-\frac{n}{2}}. \quad (1.3)$$

Хоча викладена проста модель дозволила отримати певне, в більшій мірі якісне пояснення особливостей взаємодії атомних пар й відповідний ефект зсуву та уширення ліній, не важко побачити її спірні та незадовільні аспекти. Наприклад, згідно з [3,5,87], допущення, пов'язані з адіабатичністю збурення, та квазікласичне наближення для електронів є не досить обґрунтованими. Тобто, збурення проявляється в зміні фази осцилятора, не впливаючи на його

амплітуду, а відсутність переходів між виродженими станами в межах одного рівня призводить до розгляду розширення окремих компонент лінії незалежно однієї від одної. Для класичної задачі про збурення неводнеподібного атому зарядженими частинками на великих відстанях має місце не ван дер ваальсова взаємодія, а взаємодія із залежністю $\chi \sim R^{-4}$ (тобто квадратичний ефект Штарка в полі $E \sim R^{-2}$). На малих відстанях необхідно враховувати нестационарність збурення, а також нерідко дуже істотний квадрупольний ефект Штарка (див. [3,5]). Така ситуація стимулювала подальше узагальнення теорії. А саме визначається функція кореляції $\Phi(\tau)$:

$$\Phi(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f^*(t) f(t+\tau) dt = \overline{f^*(t) f(t+\tau)}. \quad (1.4)$$

де риза очевидно означає усереднення за часом і далі розподіл інтенсивності в спектральній лінії є компонента Фур'є функції кореляції:

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} e^{-i\omega\tau} \Phi(\tau) d\tau.$$

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} e^{-i(\omega-\omega_0)\tau} \Phi(\tau) d\tau \quad (1.5)$$

$$\Phi(\tau) = \left\langle \exp \left[i \int_0^{\tau} \chi(t') dt' \right] \right\rangle = \left\langle e^{in(\tau)} \right\rangle.$$

Як показали застосування так званої кореляційної теорії (див. докладніше [1,5,84-109]), хоча певне покращення опису параметрів спектральної лінії й було досягнуто, але серйозні труднощі теорії залишилися.

Альтернативна статистична теорія уширення спектральних ліній (див. докладніше [1-5,11,12,87,88]) базується на гіпотезі квазістатичності, тобто

зовнішнього поля, в якому знаходиться випромінюючий атом, який індукує зсув атомних рівнів і відповідно зсув частоти атомного осцилятора. При цьому $I(\omega)d\omega$ є пропорційною до статистичної ваги конфігурації збурюючих частинок, для якої частота осцилятора знаходиться в інтервалі $\omega, \omega+d\omega$. Далі щоб обчислити $I(\omega)$, знаходиться ймовірність $W(R)dR$ (найближча частинка знаходиться на відстані $R, R+dR$ від атому [3]):

$$W(R)dR = 4\pi R^2 N e^{-\frac{4\pi}{3}NR^3} dR = e^{-\left(\frac{R}{R_0}\right)^3} d\left(\frac{R}{R_0}\right), \quad (1.6)$$

$$\text{де } R_0 = \left(\frac{3}{4\pi N}\right)^{1/3}.$$

Підстановка очевидної залежності типу $\chi = \omega - \omega_0 = C_n R^{-n}$ (C – коефіцієнти потенціалу взаємодії) дає вираз для інтенсивності спектральної лінії в межах статистичної теорії:

$$I(\omega)d\omega = \frac{4\pi N C_n^{\frac{3}{n}}}{n(\omega - \omega_0)^{\frac{3+n}{n}}} \exp\left[-\left(\frac{\Delta\bar{\omega}}{\omega - \omega_0}\right)^{\frac{3}{n}}\right] d\omega. \quad (1.7)$$

$$\text{де } \Delta\bar{\omega} = \frac{C_n}{R_0^n},$$

ω_0 – частота атомного осцилятора,

N - концентрація збурюючих частинок.

Значно успішнішою виявилась ударна теорія уширення спектральних ліній (див. докладніше [3]), яку часто називають ударною теорією Лоренца. Ключове припущення теорії зводиться до того, що основним фактором уширення спектральної лінії є порушення когерентності коливань атомного

осцилятора під час зіткнень. Зазвичай постулюється розбивка коливання осцилятора на сукупність незалежних цугів τ , для яких нормована функція розподілу записується у звичайному вигляді [3]:

$$W(\tau) = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{\tau}{\tau_0}}, \quad (1.8)$$

де τ_0 – середній час вільного пробігу. Повна інтенсивність має знайомий вигляд:

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi\tau_0} \int_0^{\infty} \frac{1 - \cos(\omega - \omega_0)\tau}{(\omega - \omega_0)^2} \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{\tau}{\tau_0}} d\tau = \frac{1}{\pi\tau_0} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{1}{\tau_0}\right)^2}. \quad (1.9)$$

Далі важливо, згідно з [3,5], вести визначення ширини лінії в лорентцівському наближенні: $\gamma = \frac{2}{\tau_0}$ ($\frac{1}{\tau_0}$ - частота зіткнень в 1 сек.), ефективний переріз зіткнень σ , зв'язок ширини та перерізу:

$$\frac{1}{\tau_0} = N\nu\sigma,$$

$$\gamma = 2N\nu\sigma, \quad (1.10)$$

Як виходить з формул (1.10), важливим моментом даної теорії є визначення перерізу зіткнень атомів, що в свою чергу представляє дуже важку задачу навіть сучасної квантової теорії. Просте наближення, яке передбачає, використання в якості σ простого газо-кінетичного перерізу не є достатньо коректним. В результаті ця теорія також виявилася не спроможною кількісно описати змінення параметрів спектральних ліній. Відома узагальнена модель

Ленца-Вейскопфа (див. огляд в [3,11,12] базувалась на основних положеннях теорії Лоренца, з тією лише різницею, що був прийнятий більш адекватний механізм порушення когерентності; припускалося, що фаза осцилятора внаслідок зіткнення отримує додатковий зсув фази η , який визначається виразом:

$$\eta(\rho) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{C_n dt}{\{\rho^2 + v^2 t^2\}^{\frac{n}{2}}} = \alpha_n \frac{C_n}{v \rho^{n-1}}, \quad (1.11)$$

де α - чисельний коефіцієнт.

До речі, звідси, не важко отримати вираз для відомого ефективного радіусу взаємодії (умова $\eta_0=1$) Вейскопфа:

$$\rho_0 = \left(\frac{\alpha_n C_n}{v} \right)^{\frac{1}{n-1}}. \quad (1.12)$$

а також перерізу зіткнення та величини уширення спектральної лінії внаслідок зіткнень:

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= \pi \rho_0^2 = \pi \left(\frac{\alpha_n C_n}{v} \right)^{\frac{2}{n-1}}, \\ \gamma &= 2\pi N v \left(\frac{\alpha_n C_n}{v} \right)^{\frac{2}{n-1}}. \end{aligned} \right\} \quad (1.13)$$

Цікаво відзначити, що не дивлячись на часто лише якісний характер передбачень при використанні формул (1.12) та (1.13), шукана модель активно використовується й за теперішнього часу (див. напр., [3,5,11,12,87,192-204]). Тем не меш, вказана класична по суті теорія має багато недоліків, як й вище приведені, так і інші.

Одне з досить розповсюджених узагальнень моделі Лоренца веде до відомих формул Ліндхольма для визначення інтенсивності лінії, її зсуву та уширення за рахунок зіткнень (див., напр., [3,192-195]):

$$I(\omega) = \frac{N\nu\sigma'}{\pi}(\omega - \omega_0)^{-2} = \frac{\gamma}{2\pi}(\omega - \omega_0)^{-2}.$$

$$\left. \begin{aligned} n=3 & \quad \gamma = 2\pi^2 C_3 N, \\ n=4 & \quad \gamma = 2^{-\frac{2}{3}} \pi^{\frac{5}{3}} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) C_4^{\frac{2}{3}} \nu^{\frac{1}{3}} N \approx 11,4 C_4^{\frac{2}{3}} \nu^{\frac{1}{3}} N, \\ & \quad \frac{\gamma}{\Delta} = \frac{2}{\sqrt{3}} = 1,15, \\ n=6 & \quad \gamma = 8,16 C_6^{\frac{2}{3}} \nu^{\frac{3}{5}} N, \frac{\gamma}{\Delta} = 2,8. \end{aligned} \right\} \quad (1.14)$$

Наприкінці розгляду класичних підходів, зазначимо, що не дивлячись на свій в основному якісний характер передбачень, шукані моделі, тем не менш, в певній мірі сприяли більш кращому хай й якісному розумінню фізики зіткнень атомів та наслідків в їх спектроскопії.

Очевидно, що більш коректним та послідовним підходом до задачі опису спектроскопії ліній атомів, що зіштовхуються має бути квантово-механічний підхід. У цьому підході розподіл інтенсивності в лінії, що відповідає переходу між станами α, β атому, визначається стандартним відомим виразом (див. напр., [3,5]):

$$I(\omega) \sim \left| \int P_{\alpha\beta}(t) e^{-i\omega t} dt \right|^2, \quad (1.21)$$

де $P_{\alpha\beta}(t)$ - матричний елемент дипольного моменту атому, який обчислюється за допомогою електронних хвильових функцій $\psi_\alpha(t), \psi_\beta(t)$ - фактично –

власних функцій відповідного гамільтоніану Шредінгера $H = H_0 + V(t)$. Далі в будь-якій квантово-механічній моделі стає необхідним розв'язання атомного рівняння Шредінгера (нерелятивістське наближення) або рівняння Дірака (релятивістське наближення). Загальні особливості квантово-механічних моделей також докладно розглянуті, напр., в [1-5,11,12,87,88, 92-95,192-204].

1.3. Потенціальні аспекти уширення спектральних ліній активних атомів за рахунок взаємодії з буферними атомами

При розгляді уширення ліній в спектрі нейтрального активного атому іншими нейтральними частинками (буферними атомами) фундаментально важливим є знання відповідного потенціалу $V(R)$ міжатомної (міжмолекулярної) взаємодії (тут і далі R - відстань між ядрами в двоатомній системі). Зазвичай до деякого часу, в квантовій хімії були відсутні прецизійні методи обчислення міжатомних потенціалів (дивись далі). Й хоча за теперішнього часу ситуація суттєво змінилася, тим не менш, навіть сьогодні для збуджених станів атомів в парах в цілому ряді випадків навіть якісний хід потенційних кривих залишається невідомим, хоча в останні роки у зв'язку з розвитком досить потужних сучасних квантово-хімічних комплексів (див. нижче) проводяться інтенсивні дослідження міжатомних потенціалів (див. [3-5,11,12,87,88]). Досить добрим стартовим наближенням в задачах обчислення параметрів спектральних ліній довгий час залишалася (й досі часто використовується) проста апроксимація для потенціалу збурення нейтрального атому іншою нейтральною частинкою типу потенціалу ван дер ваальсової взаємодії. Більш загальна форма цього потенціалу передбачає задавання степеневі залежності від відстані до буферної частинки, в результаті зсув частоти є [3,87]:

$$\chi(R) = \frac{C_n}{R^n}, \quad (1.22)$$

де n - ціле число;

C_n - константа.

У простому наближенні зазвичай приймають [87]:

$$\chi = C_6 R^{-6}, \quad (1.23)$$

Важливо зрозуміти, що така проста апроксимація є більш менш справедливою у випадку, коли основну роль відіграє взаємодія на великих відстанях: $R > R_0$. Для якісного розгляду розширення ліній часто вводиться загальна для всіх компонент спектральної лінії константа Ван дер Ваальса C_6 . Це пов'язано з тим [86], що в окремому випадку ван дер ваальсової взаємодії всі M - компоненти рівня зміщуються до одного боку, причому відмінності в значеннях сталої є дуже малими. Для розрахунку константи ван дер Ваальса до недавніх пір зазвичай використовувалися різні спрощені моделі, найбільш популярними серед яких є такі [3,92,93]:

$$C_6^I = \frac{3}{2} \alpha_A \alpha_B \frac{I_A I_B}{I_A + I_B}, \quad (1.24)$$

$$C_6^{II} = \frac{3}{2} \alpha_A \alpha_B \frac{1}{\sqrt{\frac{\alpha_A}{n_A} + \sqrt{\frac{\alpha_B}{n_B}}}}, \quad (1.25)$$

$$C_6^{III} = \frac{3}{2} \alpha_B I_B \sum_k \frac{f_{ko}}{(E_o - E_k)(E_o - E_k + I_B)}. \quad (1.26)$$

де α_A, α_B – поляризованість атомів А і В;

I_A, I_B – потенціали їхньої іонізації;

n_A, n_B – кількість електронів у валентних оболонках А і В;

f_{ko} - сили осциляторів.

Слід зазначити, що хоча, за теперішнього часу є досить багато довідників (див., напр., [88, 120-122, 131, 189-191]) по спектральним сталим молекул атомів, тем не менш, як це не дивно, досі для багатьох атомів, в особливості

важких (типу атомів лантанідів, актинідів тощо) є відсутніми надійні дані, зокрема, що стосуються констант в формулах (1.24)-(1.26). З іншого боку, слід мати на увазі, що досить проста апроксимація типу (1.23) може спрацьовувати лише у випадках, коли при певних значеннях концентрацій і температур буферного середовища істотну роль не відіграють внутрішні ділянки потенційних кривих. Більш адекватний опис потенційних кривих дають природньо більш послідовні версії ТЗ, у тому числі так звані обмінні ТЗ. Покращення (1.23) можливо при урахуванні спільної дії на активний атом більшої частини буферних атомів, що створить зрушення частоти атомного осцилятора $\chi = \sum_i C_6 R_i^{-6}$. В такій моделі, відомій як модель Маргенау (див. напр., [3,11,12]), при $\omega - \omega_0 > 0$ інтенсивність спектральної лінії, зсув та уширення лінії відповідно є:

$$I(\omega) = \frac{2\pi N |C_6|^{\frac{1}{2}}}{3(\omega - \omega_0)^{\frac{3}{2}}} \exp\left[-\frac{4\pi}{9} |C_6| \frac{N^2}{\omega_0 - \omega}\right] \quad (1.27)$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta &= -\left(\frac{2}{3}\pi\right) |C_6| N^2, \\ \gamma &= 0,82\pi^3 |C_6| N^2. \end{aligned} \right\} \quad (1.28)$$

Формули (1.28) досить часто використовуються в конкретних оцінках параметрів ліній, але, як підкреслювалося вище, недоліки такої моделі залишаються, зокрема, необхідність прецизійного визначення сталої ван дер Ваальса, атомних поляризованостей. Корисний огляд цієї проблеми наданий Далгарно та ін. [14-17], які зробили обчислення з метою прецизійного визначення вказаних характеристик для атомів лантанідів. Однак питання розширення спектральних ліній, ці відомі автори не розглядали.

Як що розглянути якісно процес уширення лінії, що відповідає переходу з рівня J на основний рівень та врахувати резонансну передачу енергії збудження, то уширення визначатиметься як

$$\gamma = 2N \langle v \sigma(JJ_0; J_0J) \rangle, \quad (1.29)$$

де $\sigma(JJ_0, J_0J)$ - ефективний переріз зіткнення для переходу $J \rightarrow J_0, J_0 \rightarrow J$. Шуканий переріз можна виразити через силу лінії [3], до прикладу, електричного дипольного переходу:

$$S_{x_1} = S_{x_2} = S = \frac{3\hbar e^2 g_1}{2m\omega_0} f_{JJ_0}, g_1 = 2J + 1, g_2 = 2J_0 + 1)$$

$$\gamma \approx \frac{e^2}{m\omega_0} f_{JJ_0} \sqrt{\frac{2J+1}{2J_0+1}} N, \quad (1.30)$$

де ω_0, f_{JJ_0} - частота і сила осцилятора переходу $J \rightarrow J_0$,

N – концентрація атомів на рівні J_0 ;

Далі [1], якщо $\sigma(J_1J_2; J'_1J'_2)$ - переріз зіткнення, коли один атом перейде зі збудженого стану J_1 на рівень J'_1 , а другий атом - з основного рівня J_2 на рівень J'_2 (при цьому $E_{J_1} - E_{J'_1} \approx E_{J_2} - E_{J'_2}$), то у випадку близько розташованих рівнів (1.29) узагальниться наступним чином: $\gamma = 2N(J_2) \sum_{J'_1J'_2} \langle v \sigma(J_1J_2; J'_1J'_2) \rangle$.

1.4. Елементи квантової теорії зсуву та уширення спектральних ліній надтонких переходів в буферному газовому середовищі

Однією з найбільш популярних загальних теорій щодо кількісного опису зсуву та уширення спектральних ліній надтонких переходів в буферному газовому середовищі в останні два десятиріччя стала кінетична теорія форми

спектральних ліній, розвинута в роботах Батигіна та ін. [91]. Позитивним моментом цієї теорії є повний, послідовний опис релятивістської структури НТС взаємодії. Зокрема, стартовий гамільтоніан НТС враховує магнітну дипольну взаємодію моментів електрона та ядра обраного активного важкого атому; важливо відзначити, що моменти ядер більшості ізотопів інертних атомів (типове буферне середовище) є рівними 0. в роботах Батугіна та ін. [91-93]. Гамільтоніан НТС записувався у вигляді:

$$H_{ст} = a \sum_{i=1}^N I \frac{\alpha_i \times r_i}{r_i^3}, \quad (1.31)$$

де $a = -2\mu \frac{e^2 h}{2m_p c} = const$, I – оператор спіну ядра активного атому, α_i – матриці

Дірака, m_p – маса протона, μ – момент ядра активного атому, звичайно виражений в ядерних магнетонах Бора μ_B . В теорії Schaefer et al [198] аналогічний гамільтоніан враховує добре відому Фермі-контактну взаємодію з параметрами зв'язку (ядерного спіну K атому буферного газу та електронного моменту S активного атома):

$$\alpha = \frac{8\pi}{3} g_s \mu_B \frac{\mu_K}{K} |\psi(R)^2|. \quad (1.32)$$

де, g_s – фактор Ланде,

$\psi(R)$ – квадрат хвильової функції валентного електрона активного атому.

Слід відзначити, що в роботі Schaefer et al [198] наданий докладний опис особливостей вибору релятивістського гамільтоніану НТС для атомних систем типу «важкий атом- атом інертного газу».

Фактично в межах кінетичної теорії форми спектральних ліній, розвинутої в роботах Батугіна та ін. [91-93], для розрахування кореляційної функції, через яку виражається форма лінії, використаний метод квантового кінетичного

рівняння, а взаємодія між атомами в парі враховується через точні амплітуди розсіяння, що є різними для різних підрівнів НТС. Для отримання наближеного розв'язання кінетичного рівняння використана умова мализни часу вільного польоту випромінювального атому порівняно з характерним часом задачі – часом розрахунку – і зроблено розкладання за зворотними ступенями частоти зіткнень, аналогічно з відомим розкладанням Енскога-Чепмена. Зсув Δ і ширина Γ лінії виражені через точні амплітуди розсіяння атомів. Оскільки в нашому новому підході кінетична теорія форми спектральних ліній є стартовою, має сенс зупинитися на основних аспектах шуканої теорії. Згідно з [91], вірогідність емісії кванта випромінювальним («активним») атомом, усереднена за всіма його початковими станами μ_0 та просумована за кінцевим станом ν_0 зображена формулою

$$dW_{\kappa\sigma} = \frac{2}{\hbar} \operatorname{Re} \sum_{\mu\nu}^{\mu_0\nu_0} \omega_{\mu_0} F_{\mu\nu}(-\kappa, \sigma) F_{\mu_0\nu_0}(\kappa, \sigma). \\ \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} f_0^a(k) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} f_{\mu_0\nu_0,\mu\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{p}; \kappa; \omega_\kappa) \frac{d^3k}{(2\pi)^3}, \quad (1.33)$$

де κ, σ та ω_κ – хвильовий вектор, поляризація та частота випромінюваного кванта, \mathbf{k} і \mathbf{p} – початковий і кінцевий хвильові вектори активного атома, μ_0, ν_0 і μ, ν – його внутрішні стани, $f_0^a(k)$ ω_{μ_0} – початкова діагональна матриця густини збудженого атома, $F_{\mu\nu}$ – матричні елементи електромагнітної взаємодії. Величини $f_{\mu_0\nu_0,\mu\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{p}; \kappa; \omega_\kappa)$ є Фур'є-вирази недиагональних елементів двочасткової матриці густини активних атомів.

Кінетичне рівняння для матриці густини випромінювального атому записується у вигляді [91]:

$$\frac{\partial f_{\mu\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{p}; \kappa; t)}{\partial t} + i \left\{ \omega_{\mu\nu} - \frac{2\pi\hbar}{m} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} N_q^b \operatorname{Re} [a_{\mu\mu}(p_0, p_0) - a_{\nu\nu}(p_0, p_0)] + \kappa\nu \right\}.$$

$$\begin{aligned}
\cdot f_{\mu\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{p}; \kappa; t) = & \delta_{\kappa p} \delta_{\mu_0 \mu} \delta_{\nu_0 \nu}(t) - \frac{\hbar^3}{2m^2} \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} N_q^b \int d^3 p'_0 \cdot \left\{ \sum_{\mu'} |a_{\mu\mu'}(\mathbf{p}_0, \mathbf{p}'_0)|^2 \cdot \right. \\
& \delta(E_0 + \varepsilon_\mu - E'_0 - \varepsilon_{\mu'}) + \sum_{\nu'} |a_{\nu\nu'}(\mathbf{p}_0, \mathbf{p}'_0)|^2 \delta(E_0 + \varepsilon_\nu - E'_0 - \varepsilon_{\nu'}) f_{\mu\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{p}; \kappa; t) \left. \right\} + \\
& + \frac{\hbar^3}{m^2} \sum_{\mu'\nu'} \int \frac{d^3 q'}{(2\pi)^3} N_{q'}^b \int d^3 p' a_{\mu'\mu}(\mathbf{p}'_0, \mathbf{p}_0) a_{\nu'\nu}(\mathbf{p}'_0, \mathbf{p}_0) \cdot \\
& \cdot f_{\mu'\nu'}(\mathbf{k}, \mathbf{p}'; \kappa; t) \delta(E_0 + \varepsilon_\mu - E'_0 - \varepsilon_{\mu'}). \quad (1.34)
\end{aligned}$$

$$\mu_a = \frac{m_a}{(m_a + m_b)}, \quad \mu_b = \frac{m_b}{(m_a + m_b)}$$

де $\omega_{\mu\nu} = (\varepsilon_\mu - \varepsilon_\nu) / \hbar$ – частота переходу,

$\varepsilon_\mu, \varepsilon_\nu$ – внутрішня енергія активного атому,

$E_0 = \hbar^2 p_0^2 / (2m)$ – енергія відносного руху активного і буферного атомів,

m – їхня приведена маса,

$\mathbf{p}_0 = \mu_0 \mathbf{p} - \mu_0 \mathbf{q}$, $\mathbf{p}'_0 = \mu_0 \mathbf{p}' - \mu_0 \mathbf{q}'$ – хвильові вектори відносного руху атомів до та після зіткнення,

m_a і m_b – маси активного та буферного атомів,

\mathbf{p}, \mathbf{q} і \mathbf{p}', \mathbf{q}' їхні хвильові вектори у лабораторній системі до та після зіткнення. Величини $a_{\mu\mu'}(\mathbf{p}_0, \mathbf{p}'_0)$ являють собою амплітуди розсіяння активного атома зі стану \mathbf{p}_0, μ до стану \mathbf{p}'_0, μ' у результаті зіткнення з буферним атомом або молекулою. Довжини векторів $\mathbf{p}_0, \mathbf{p}'_0$ пов'язані законом збереження енергії:

$$E_0 + \varepsilon_\mu = E'_0 + \varepsilon_{\mu'}.$$

Через $N_q^b - N_b f_0^b(q)$ позначені числа заповнення буферних атомів, N_b – їхня концентрація, $f_0^b(q)$ – рівноважна функція розподілу. Індеси початкового стану μ_0, ν_0 біля $f_{\mu\nu}$ опущені. Під час виведення рівняння (1.34) в [91] були зроблені наступні наближення: а) припускалося, зіткнення – бінарні та мають ударний

характер; б) відкидалася можливість зіткнень одного з одним активних атомів; в) зсув і ширина лінії, а також розладнання частоти вважалися малими порівняно з частотою випромінюваної лінії.

У зв'язку з цим в останній сумі по μ', ν' залишаються лише члени, в яких $\epsilon_\mu - \epsilon_\nu = \epsilon_{\mu'} - \epsilon_{\nu'}$ з точністю $\hbar|\Delta\omega + i\Gamma/2|$, що відповідають накладенню спектральних ліній; г) в рівняннях не враховані радіаційні ширини γ_r та зсуви Δ_r рівнів, а також члени $\Delta' - i\gamma'/2$, лінійні за амплітудами розсіяння вперед і відповідні переходам до станів $\mu' \neq \mu$ і $\nu' \neq \nu$ при $\epsilon_\mu = \epsilon_{\mu'}$ і $\epsilon_\nu = \epsilon_{\nu'}$.

Вивід основних формул для визначення зсуву і ширини спектральної лінії проведений з виділенням малих параметрів за якими виконуватиметься розкладання рішення рівняння (1.23), зокрема, мова йде про малий додаток до амплітуди пружного розсіяння атомів за рахунок ПНС взаємодії [91]:

$$a_{\mu\mu}(\mathbf{p}'_0, \mathbf{p}_0) = a(\mathbf{p}'_0, \mathbf{p}_0) + \alpha_{\mu\mu}(\mathbf{p}'_0, \mathbf{p}_0), \quad (1.35)$$

де $a(\mathbf{p}'_0, \mathbf{p}_0) = a(p_0, \theta_0)$ – амплітуда без урахування понадтонкої взаємодії (газокінетична амплітуда). За порядком величини $\eta \sim |\alpha_{\mu\mu}/a| \sim |U_{\text{ст}}/U| \ll 1$, де $U_{\text{ст}}$ – енергія НТС взаємодії, U – повна ефективна енергія взаємодії атомів (порядку їхньої теплової енергії).

Згідно з [91], Фур'є перетворення рівняння (1.33) та використання (1.25) для амплітуд розсіяння дає таку систему рівнянь:

$$\begin{aligned} & i \left(\omega_{M_2 M_1} - \omega + \kappa v + \widehat{\Delta}_{M_2 M_1} - \frac{i}{2} \widehat{\Gamma}_{M_2 M_1} \right) f_{M_2 M_1}(\mathbf{p}; \boldsymbol{\kappa}; \omega) + \\ & + \sum'_{M'_2 M'_1} \left(i \widehat{\Delta}_{M_2 M_1}^{M'_2 M'_1} + \frac{1}{2} \widehat{\Gamma}_{M_2 M_1}^{M'_2 M'_1} \right) f_{M'_2 M'_1}(\mathbf{p}; \boldsymbol{\kappa}; \omega) = \\ & = \frac{1}{2\pi} f_0^a(p) \delta_{M_2 M_2^a} \delta_{M_1 M_1^a} + \widehat{S} f_{M_2 M_1}(\mathbf{p}; \boldsymbol{\kappa}; \omega). \end{aligned} \quad (1.36)$$

До сум за $M'_2 M'_1$ входять лише недиагональні члени, тобто повинно виконуватися хоча б одна нерівність: $M'_1 \neq M_1$ або $M'_2 \neq M_2$.

Оператор \hat{S} описує зіткнення активних і буферних атомів без урахування НТС взаємодії та є звичайним больцманівським оператором зіткнень; $\hat{\Delta}$ та $\hat{\Gamma}$ – оператори зсуву та уширення спектральної лінії. Всі оператори є інтегральними:

$$\hat{S}f_{M_2 M_1}(\mathbf{p}; \boldsymbol{\kappa}; \omega) = \int S(\mathbf{p}, \mathbf{p}') f_{M_2 M_1}(\mathbf{p}'; \boldsymbol{\kappa}; \omega) d^2 p' \quad (1.37)$$

і так далі. Ядро оператора \hat{S} має вигляд

$$S(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = - \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} N_q^b v_0 \sigma(p_0) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') + \\ + \frac{\hbar^3}{m^2} \int \frac{d^3 q'}{(2\pi)^3} N_{q'}^b |a(\mathbf{p}'_0 - \mathbf{p}_0)|^2 \delta(E_0 - E'_0), \quad (1.38)$$

де $\sigma(p_0) = \int |a(p_0, \theta_0)|^2 d\Omega_0$ – повний перетин зіткнення атомів. Ядра інших операторів докладно описані в [91-93]. Розподіл Максвелла для випромінюючого атому утворюється за малий час, порівняно з іншими характеристиками часу задачі, так що відмінність матричних елементів $f_{M_2 M_1}(\mathbf{p}'; \boldsymbol{\kappa}; \omega)$ від максвеллівської функції $f_0^a(p)$ є малою [91]:

$$f_{M_2 M_1}(\mathbf{p}'; \boldsymbol{\kappa}; \omega) = f_0^a(p) [1 + G_{M_2 M_1}(p)] \varphi_{M_2 M_1}(\omega). \quad (1.39)$$

Форма спектральної лінії у загальній формі визначається наступним виразом [91]:

$$I_{M_2 M_1}(\omega) = \text{Re} \int f_{M_2 M_1}(p; \boldsymbol{\kappa}; \omega) \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} = \frac{1}{2\pi} \text{Re} \left(\frac{i}{\Omega_{M_2 M_1}} \right), \quad (1.40a)$$

$$\Omega_{M_2 M_1} = -\omega'_{M_2 M_1} + \langle \Delta_{M_2 M_1} \rangle - \frac{i}{2} \langle \Gamma_{M_2 M_1} \rangle + \langle (\kappa \mathbf{v}) G_{M_2 M_1}(p) \rangle + i \text{Im} \langle [\Delta_{M_2 M_1}(p) - \langle \Delta_{M_2 M_1} \rangle] G_{M_2 M_1}(p) \rangle. \quad (1.40\text{б})$$

Зсув, пов'язаним із зіткненням активного атома в середовищу буферних атомів є:

$$\Gamma_{M_2 M_1}^{\text{з}} = \langle \Gamma_{M_2 M_1} \rangle + 2 \text{Re} i \langle [\Delta_{M_2 M_1}(p) - \langle \Delta_{M_2 M_1} \rangle] G_{M_2 M_1}(p) \rangle \sim \eta^2 \nu \quad (1.41)$$

У цих же визначеннях доплерівський зсув прийме вигляд:

$$\Gamma_{M_2 M_1}^{\text{д}} = 2i \langle (\kappa \mathbf{v}) G_{M_2 M_1}(p) \rangle \sim \left(\frac{L}{\lambda} \right)^2 \nu, \quad (1.42)$$

В [91-93] докладно розглянуті різні лімітні випадки, які суттєво спрощують вище наведені загальні вирази. Важливо мати на увазі, що в загальному випадку спектральні лінії можуть накладатися одна на одну і система (1.26) буде містити декілька рівнянь. Наприклад [91], якщо активним атомом є Rb⁸⁷ в основному стані ($F_1 = 1, F_2 = 2$), то для переходу між станами $M_2 = 0$ та $M_1 = 0$ накладатимуться, зокрема, три лінії: $M_1 = M_2 = 0, M_1 = -M_2 = 1, M_1 = -M_2 = -1$. З урахуванням цієї обставини, з рівнянь відповідної системи (1.23) залишається три рівняння. Вони приводять до наступної форми інтенсивності лінії:

$$I_{00}(\omega) = \frac{1}{2} \text{Re} i \left\{ \Omega_{00} + \frac{\langle D_{00}^{1-1} \rangle \langle D_{1-1}^{00} \rangle}{\Omega_{1-1}} + \frac{\langle D_{00}^{-11} \rangle \langle D_{-11}^{00} \rangle}{\Omega_{-11}} \right\}^{-1} \quad (1.43)$$

Як неважко зрозуміти (див. докладніше [91-933]), у цьому випадку форма лінії буде близькою до лоренцевої, а зсув $\langle \Delta_{00} \rangle \sim \eta \nu$ буде досить великий порівняно з шириною лінії. Дробові члени в дужках виразу (1.43) стають зневажливо

малими, якщо $\nu/\omega_0 \gg \eta$ або в полях $H_0 \gg \hbar(\nu\omega_0\eta)^{1/2}/\mu_B$. В обох випадках вони можуть бути відкинуті, й вираз (1.43) суттєво спрощується.

1.5. Огляд теоретичних методів обчислення параметрів міжатомних потенціалів, спектроскопічних характеристик багатоелектронних атомних систем. Актуальні проблеми сучасних теорій

Сучасна оптика та спектроскопія атомних та молекулярних систем (а також сучасна квантова хімія) досягли, на перший погляд, досить високого рівня послідовності по прецизійності обчислення енергетичних, спектральних характеристик атомів та двоатомних молекул. Існує декілька груп методів обчислення електронної структури та спектроскопії атомів та молекул, які досить добре розглянуті у сучасній літературі (див. [1-161]). Дуже важливо відзначити, що шукані методи дозволяють в тій чи іншій мірі одночасно враховувати як обмінно-кореляційні, так й релятивістські ефекти. врахуванням в тій чи іншій мірі кореляційних, і релятивістських ефектів. Як вказувалося, напр., в [3,5-7]), найбільш часто за теперішнього часу в обчисленнях оптичних та спектральних параметрів атомів та молекул використовують такі методи як метод самоузгодженого поля Хартрі - Фока (ХФ), Дірака-Фока (ДФ) в одно-і багато-конфігураційному наближенні, методи ТЗ за потенціалом міжелектронної взаємодії, ТЗ за параметром $1/Z$ (Z - заряд ядра атома), ТЗ з модельним потенціалом (МП) нульового наближення, з ХФ або ДФ нульовим наближенням, ТЗ Релєя-Шредінгера, ТЗ Меллера-Плессета, метод псевдопотенціалу (ПП), метод функціоналу густини (ФГ) у різних варіаціях, наближення випадкових фаз в нерелятивістському і релятивістському варіантах, метод одно- і багато-канального квантового дефекту та ін.(необхідно згадати тут про відомі комплекси програм на основі перелічених вище методів такі як Dirac-package, Beta-package, "QED", "GRASP", "BERTHA", Gaussian, Superatom, Superstructure та інші). Серед нових розробок слід відзначити нові

оптимізовані версії ТЗ для молекул, нові розробки методу функцій Гріна, нерелятивістська та релятивістська версії методу валентних зв'язків (див. [1-161]). Використання перелічених методів до визначення енергетичних та спектральних параметрів атомів та молекул дозволило отримати багато корисної інформації, зокрема, про атоми та молекул, перших трьох періодів таблиці Менделєєва. Окремо слід зупинитися на групі методів, які включають різні версії ТЗ типа Релея-Шредінгера. Меллера-Плессета, обмінні ТЗ, наприклад, останні часто використовують при обчисленні міжатомних потенціалів, але добре відомі їх ключові недоліки, а саме, те, що при їх обриві на кінцевому числі членів з'являються неспівпадаючі вирази в різних версіях ОТЗ. Найбільш ефективним зараз вважається формалізм ОТЗ, розроблений Айзеншітцем-Лондоном-Ван-дер-Авуардом-Хіршфельдер (ОТЗ ALVAN). Саме цей варіант ОТЗ часто використовується в обчисленні двоатомних систем з подальшим визначенням параметрів збурених спектральних ліній. Однак, і йому притаманні суттєві недоліки, багато в чому, аналогічно вище переліченим стандартним методам опису електронної структури атомів. Детальний опис шуканих аспектів методів самоузгодженого поля, а також різних варіантів ТЗ наведений в ряді монографій і оглядів (див. [1-5,11,12,121,122,138]). Тут зазначимо, що практично всі перелічені методи в тій або іншій мірі мають й певні труднощі, пов'язані із класичними фундаментальними проблемами сучасної квантової теорії атомів та молекул. Насамперед мова йде про застосування у межах більшої частини методів так званих неоптимізованих базисів хвильових функцій, що часто призводить до досить величезної помилки при обчисленні спектрів, потенціальних кривих, дипольних моментів, перерізів електрон-атомних зіткнень, сил осциляторів, сил ліній, параметрів зсуву та уширення спектральних ліній тощо (див. [1-5]). Також добре відомо, що у випадку важких двоатомних систем, при дослідженні високо розташованих, автоіонізаційних або рідбергівських станів, виникає принципово суттєва проблема адекватного урахування таких специфічних ефектів як колективні багаточастинкові кореляції, енергетична залежність міжчастинкової взаємодії,

ефект швидкого розмазування вихідного стану по неозорому набору атомних конфігурацій, тиск континууму та інші. У деяких випадках неврахування багаточастинкових обмінно-кореляційних ефектів призводить до помилок у 50-70%. Особливо це стає актуальним, коли вказані ефекти грають суттєву роль. Автоматично це означає невиконання принципу калібрувальної інваріантності при обчисленні енергетичних та спектральних параметрів двоатомних молекул.

Аналіз багаточисельних обчислень зсуву та уширення спектральних ліній, скажемо, лужних атомів, таллію, свинцю та інших в атмосфері інертних газів показує, що саме в силу вказаних причин отримані дані по спектральним параметрам часто дуже незадовільно узгоджуються з надійним експериментом. Серед вказаних робіт значна частина обчислень параметрів спектральних ліній лужних атомів в атмосфері інертних газів виконана з використанням дуже некоректних апроксимацій для хвильових функцій. Виконані роботи щодо підвищення ступеню оптимізації базисів хвильових функцій з метою виконання принципу калібрувальної інваріантності, насправді, не є багаточисельними (див. недавні огляди в [84-93]). Звичайно одним з коректних підходів є метод натуральних орбіталей Davidson (див. [5]), який тем не менш не отримав широкого застосування; у [5] докладно проаналізовані альтернативні підходи, зокрема, Dietz-Hess [67] і напівемпіричний метод Рудзікаса-Каняускаса, в якому запропоновано використати калібрувальну сталу як підгінний параметр (див. [5]). Одним з найбільш ефективних та послідовних методів вирішення зазначеної проблеми є метод, запропонований в роботах Глушкова-Іванова [9], який передбачає реалізацію в межах релятивістського енергетичного підходу нової схеми генерації калібрувально-інваріантних базисів орбіталей, базуючись на умові мінімізації калібрувально-неінваріантних вкладів до радіаційної ширини енергетичного рівня атомної системи (уявну частину електронної енергії). В багаточисельній серії робіт [25,27,41,4154,57,136] цей метод був ефективно використаний при розв'язанні багатьох проблем сучасної оптики та спектроскопії атомів та молекул, фізики ядра, плазми, навіть твердого тіла. Так у [55-57] для опису ефекту лазерного посилення і розрахунку кінетики

заселення рівнів в плазмі Ne-, Ni-подібних іонів використана схема Глушкова-Іванова [9] з доповненням базису дискретних станів рівняння Дірака штурмівським доповненням, Поліщук [144] виконала спробу використати шукану методику в задачах обчислення потенціальних кривих систем з рідкоземельними елементами; Mischenko-Glushkov-Svinarenko et al (див. також [147-151]) в межах методу Дірака-Кона-Шема спробували покращити опис енергетичних та спектральних параметрів атомів, двоатомних систем, зокрема, систем типу «атом лужного елемента - атом інертного газу». У серії робіт Батигіна і ін. [91-93] обчислювалися спектральні параметри ліній НТС для атомів водню, лужних елементів в інертних газах з використанням кінетичної теорії форми спектральних ліній, нерелятивістської комутаторної техніки, неоптимізованого методу ДФ. Зазначимо, що в якості електронних хвильових функцій бралися або найпростіші слетерівські орбіталі, а також аналітично задані функції за формулами Levdine (L-наближення) і Clementi-Rothaan (C-наближення). Крім того, визначення таких параметрів як поляризованості та стала ван дер Ваальсу не є задовільними. В останні роки в групах Далгарно, Бучаченко, Зона та ін. (див., напр., [14-18]) вперше зроблені спроби прецизійного обчислення спектральних параметрів, напр., для рідкоземельних атомів з використанням методу ФП і так званих couple-cluster теорій типу Piechuch-Barlett, хоча питання теорії зсуву та уширення спектральних ліній в цих роботах не вивчалися. В [191-200] отримані дуже корисні результати по параметрам спектральних ліній, але, переважно для ліній у видимій частині оптичного спектру, у тому числі, з використанням простих моделей (пп.1.2) та методів типу методу ПП, ФГ тощо. Хоча отримані результати можна вважати дуже важливими, останні роботи поставили гостро проблему розробки прецизійного методу обчислення ван-дер ваальсової сталої та інших параметрів потенціальних кривих в двоатомних системах з активним важким атомом. Очевидно, все сказане пояснює сучасну ситуацію в атомній оптиці та спектроскопії, коли важливі кількісні дані щодо енергетичних, радіаційних, спектральних параметрів не тільки легких, але й більш важких атомів та

квасімолекул, не тільки даних стосовно ліній радіаційних переходів у видимій частині оптичного спектру, але, скажем так, й в інших діапазонах, зокрема, ліній НТС тощо, або не є достатньо прецизійними, або зовсім відсутні. Це в повній мірі стосується й проблематики наявності даних щодо зсуву та уширення спектральних ліній, особливо НТС, різноманітних активних, важких атомів у буферному середовищу інертних газів тощо. Тому, в світлі сказаного, не викликає сумніву надто висока актуальність подальших досліджень з оптики та спектроскопії двоатомних систем, зокрема, спараметрів спектральних ліній НТС важких активних атомів в атмосфері буферних, зокрема, інертних газів тощо (докладніше див., напр., [1-5, 143-151, 192-214]).

РОЗДІЛ II
НОВИЙ РЕЛЯТИВІСТСЬКИХ ПІДХІД ДО ОБЧИСЛЕННЯ
АТОМНИХ ПОЛЯРИЗУЄМОСТЕЙ. ВАН ДЕР ВААЛЬСОВИХ СТАЛИХ, -
ПАРАМЕТРІВ ЗСУВУ ТА УШИРЕННЯ СПЕКТРАЛЬНИХ ЛІНІЙ
ВАЖКИХ АКТИВНИХ АТОМІВ В АТМОСФЕРІ БУФЕРНИХ
ГАЗІВ

2.1. Вступні зауваження

В даному розділі ми викладемо теоретичні основи нової, послідовної, прецизійної релятивістської теорії зсуву та уширення спектральних ліній складних активних багатоелектронних атомів в атмосфері буферних газів (зокрема, мова у подальшому піде про атоми інертних газів), який базується на використанні узагальненої кінетичної теорії форми спектральних ліній, узагальненої версії ОТЗ ALVAN, нової версії оптимізованого методу Дірака-Фоку-Штурму=ДФШ (Dirac-Fock-Sturm=DFS) з послідовним урахуванням в межах релятивістської багато-квазі-частинкової ТЗ як одно-так й багато-частинкових кореляційних ефектів шляхом використання одно-квазі-частинкового кореляційного потенціалу Gunnarsson-Lundqvist та дво-квазі-частинкового поляризаційного оператора Глушкова [123] (узагальнення відомого нерелятивістського оператора Ivanova-Ivanov et al [8]). Одночасно розвивається нова схема обчислення ймовірностей (сил осциляторів) радіаційних переходів (фактично мова йде про нову версію калібрувальну-інваріантну версію релятивістського енергетичного підходу Ivanova-Ivanov-Glushkov з використанням оптимізованих базисів релятивістських орбіталей, оптимізованих у сенсі виконання принципу калібрувальної інваріантності та відповідно послідовного урахування складних багато-квазічастинкових кореляційних ефектів), атомних поляризованостей (нова схема оптимізованого методу Дірака-Фока-Штурма, DFS), а також ван дер вальсових сталих у

відповідному потенціалі взаємодії «важкий активний атом- атом буферного газу».

Принципово важливими новими елементами підходу є прецизійна схема обчислення параметрів зсуву та уширення спектральних ліній, нова процедура розрахунку поляризованостей атомів та ван дер ваальсових сталих у відповідних міжатомних потенціалах з прецизійним одночасним урахуванням релятивістських та кореляційних ефектів та використанням штурмівських доповнень до базису орбіталей з метою як виконання принципу калібрувальної інваріантності, так й коректного урахування обмінно-кореляційних ефектів.

Дуже важливо відзначити, що визначені вище елементи відрізняють наш підхід від аналогічних розробок в задачах обчислення ймовірностей однофотонних та багато-фотонних переходів в атомних спектрах, у тому числі не тільки у вільному стані, але й в зовнішніх полях лазерного випромінювання, а також чорнотільного випромінювання [5-9,31-33,40,41,49,56-64,79-80]. Крім цього, використання вперше в теорії оптимізованих базисів DFS орбіталей суттєво як в теоретичному плані, так й в аспекті точності відповідних обчислень відрізняє наш підхід до опису зсуву та уширення спектральних ліній як НТС, так й звичайних ліній електричних дипольних та інших переходів від альтернативних методів Батигіна та інш [91-93], Mischenko-Glushkov-Svinarenko et al [147-151], Dalgarno et al [14-17], Lisicki et al and Czuchaj-Sienkewicz [194-196] та інші.

Нова процедура генерації оптимізованих базисів DFS релятивістських орбіталей, на відміну від класичного DF підходу, базується на релятивістському енергетичному підході (див. [5-9,31-33,56-68]) і використовує фундаментальний принцип мінімізації енергетичного функціоналу, що представляє собою внесок поляризаційних діаграм 2 (атомна ТЗ) або 4- (КЕД ТЗ) порядку [9], тобто внесок діаграм, пов'язаний з обміном поздовжніми фотонами до уявної частини електронної енергії системи. Природньо процедура реалізується в межах релятивістської багаточастинкової ТЗ з оптимізованим DFS нульовим наближенням.

2.2. Теоретичні основи узагальненої кінетичної теорії форми спектральних ліній

В якості стартової основи для нашого нового підходу обчислення параметрів спектральних ліній НТС взята версія кінетичної теорії форми спектральних ліній Vatygin et al (див. [91], а також [201-203]). Розглянемо наступну модель задачі. Оскільки далі будуть досліджені параметри спектральних ліній важких атомів лужних та інших елементів в атмосфері інертних газів будемо вирішувати задачу опису взаємодії, скажемо, лужного атома (А), з атомом інертного газу (В) в адіабатичному наближенні і наближенні напівжорстких остовів. За визначенням зсув спектральної лінії НТС за рахунок зіткнень в межах кінетичної теорії для якого атома в атмосфері буферного газу, віднесений до одиниці тиску, можна представити у наступній формі:

$$f_p = \frac{\Delta}{p} = \frac{4\pi N_b}{p} \int_0^{\infty} e^{-U(R)/kT} [1 + g(R)] \delta\omega(R) R^2 dR, \quad (2.1)$$

де N_b - концентрація (густина) атомів буферного газу буферних атомів,
 T - температура,

ω_o - частота НТС переходу в спектрі ізольованого активного атому,

$U(R)$ - потенціал взаємодії активного атому та атому буферного газу (який у межах розглядової моделі вважається центрально-симетричним),

$\delta\omega(R) = \Delta\omega(R)/\omega_o$ - відносний локальний зсув спектральної лінії НТС, який виникає при пертурбації активного атому, скажемо А, при взаємодії з буферним атомом В на відстані між ними R ,

$1 + g(R)$ - так званий температурний форм-фактор, який за визначенням має вигляд:

$$g(R) = \begin{cases} \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \left(-\frac{U(R)}{kT} \right)^{3/2}, & U < 0, \\ 0, & U > 0, \end{cases} \quad (2.2)$$

Стартовий гамільтоніан НТС природньо враховує магнітну дипольну (а також можливо й урахування електричної квадрупольної) взаємодії моментів електрона та ядра обраного активного важкого атому. В якості послідовного стартового оператора зручно обрати гамільтоніан типу (1.31), тобто (див. [993,204]):

$$H_{\text{HFS}} = a \sum_{i=1}^N I \frac{\alpha_i \times r_i}{r_i^3}, \quad (2.3)$$

де, як вказувалося, $a = -2\mu \frac{e^2 h}{2m_p c} = \text{const}$,

I – оператор спіна ядра активного атому,

α_i – матриці Дірака,

m_p – маса протона,

μ – момент ядра активного атому, звичайно виражений в ядерних магнетонах Бора μ_B .

Сумування в (2.3) природньо слід проводити за всіма станами електронів, що не належать остову.

Наступна задача – вибір підходу до визначення локального зсуву спектральної ліній $\delta\omega(R) = \Delta\omega(R)/\omega_o$, в якості якого з міркувань наявності програмного комплексу (code Superatom [5-10,53-64,78-84,182-185]) та відомих позитивних рис взята узагальнена версія ОТЗ ALVAN (див. [4, 93, 201,203]). В їх межах відповідний вираз для локального зсуву можна записати у наступній формі (з точністю до членів другого порядку ТЗ по міжелектронній кулонівській взаємодії електронів остовів та валентних електронів активного атому) [4, 93, 201]:

$$\delta\omega(R) = \frac{S_0}{1-S_0} + \Omega_1 + \Omega_2 - \frac{C_6}{R^6} \left(\frac{2}{E_A} + \frac{1}{E_A + E_B} \right), \quad (2.4)$$

де C_6 – так звана ван дер ваальсова стала для взаємодії А-В,

$$\bar{E}_{A,B} = (E_{A,B}^{ion} + E_{1A,B})/2,$$

$E_{A,B}^{ion}$ – потенціал іонізації відповідного атому;

$E_{1A,B}$ - енергія збудження на перший рівень активного атому A і атому буферного газу B відповідно.

Величини Ω_1 і Ω_2 - так звані необмінна та обмінна пертурбаційні суми першого порядку, які у визначеннях [201, 203] мають вигляд:

$$\Omega_1 = \frac{2}{N(1-S_0)\rho_0} \sum_k \frac{\langle \Psi'_o(1) | H'_{HFS} | \Psi'_k(1) \rangle V_{ko}}{E_o - E_k}, \quad (2.5)$$

$$\Omega_2 = \frac{2}{N(1-S_0)\rho_0} \sum_k \frac{\langle \Psi'_o(1) | H'_{HFS} | \Psi'_k(1) \rangle U_{ko}}{E_o - E_k}, \quad (2.6)$$

$$\rho_0 = \frac{\langle \Psi'_o(1) | H'_{HFS} | \Psi'_o(1) \rangle}{\langle \Psi'_o(1) | \Psi'_o(1) \rangle} \quad (2.7)$$

У формулах (2.4) -(2.7) використані такі величини та визначення:

$$H'_{HFS} = \frac{[\alpha \times r_1]_z}{r_1^3} - \text{трансформована форма оператора (2.3),}$$

$[\alpha \times r_1]_z$, Z – компонента векторного здобутку,

Z – вісь квантування, яка спрямована вздовж вісі квазімолекули,

N - повна кількість врахованих при обчисленнях електронів,

$\Psi'_k(I)$ - несиметризована хвильова функція стану $k=\{k_a, k_b\}$ ізолюваних активного та буферного атомів А і В (енергія станів яких є E_k , тобто власні значення відповідного гамільтоніану H_0 нульового наближення), функція $\Psi'_k(I)$

залежить від координатних та спінових змінних і стандартно факторизується як добуток $Y'_{ka}(1)$ - біспинору, що відповідає валентному nlj -електрону активного атому А та $\varphi'_{k_b}(2..N)$ - антисиметризовану хвильову функцію атому буферного газу, тобто:

$$\Psi'_k(1) = Y'_{ka}(1)\varphi'_{k_b}(2..N). \quad (2.8)$$

Пояснення щодо запису (2.8), а також вибору відповідних функцій докладно викладені, напр., в [3-5,93,201,204].

Необмінний та обмінний матричні елементи кулонівської взаємодії атомів в парі мають відповідно такий стандартний вигляд (див. [93,201]):

$$V_{k0}^{Coul} = \langle \Phi'_k(1) | V(1) | \Phi'_0(1) \rangle - \quad (2.9)$$

$$U_{k0} = \sum_{i=2}^N \langle \Phi'_k(1) | V(i) | \Phi'_0(i) \rangle - \quad (2.10)$$

У випадку атомних пар типу «активний важкий атом, наприклад, таллію - атом інертного газу» оператор $V(1)$ можна визначити наступним чином:

$$V(1) = U_{SCF}(r_{A2}) + U_{SCF}(r_{A3}) - 2U_{SCF}(R) + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} - \frac{2}{r_{B1}}, \quad (2.11)$$

де $U_{SCF}(r)$ – самоузгоджене (Self-Consistent Field) поле, яке створює остов активного атому.

Слід зазначити, що найбільш послідовний шлях визначення величин (2.5), (2.6) – це прямий релятивістський розрахунок з використанням бажано максимально точних хвильових функцій збуджених станів активного атому й точним обчисленням самої суми, для чого нами використаний відомий дуже ефективний метод диференціальних рівнянь, початково розвинутий Ivanov et al [8, 54-58] в теорії звичайних атомів і далі практично повністю перенесений до теорії двоатомних молекул (див. [5,124-126,145-146]). За раді справедливості

слід зазначити, що незалежно одна із спрощених версій методу диференціальних рівнянь при обчисленні сум першого та другого порядку ГЗ була також реалізована Dalgarno et al (див. цитування в [14-17]). Vatygin et al [91-93], запропонували та реалізували так звану комутаторну техніку при обчисленні (2.5) і (2.6), яка, однак, як вказали самі автори [93], не може бути ефективною внаслідок появи кутової залежності у релятивістських виразах на відміну від нерелятивістської схеми [92].

Варто також нагадати тут й дуже корисні апроксимації, що використовуються багатьма авторами (див., напр., [1-5, 86,87,89,93]), зокрема, для визначення потенціалу взаємодії А-В та відповідного зсуву $\delta\omega^{(1)}(R)$, які є або чистий ван дер ваальс (van der Waals=vdV), або ленад-джонсіновський (Lennard-Jones=LD) потенціал або комбінований, а саме (див. [1-5,86,87,89,93,194-196,203]) для потенціалу А-В:

$$U_{A-B}^{wdV}(R) = -\frac{C_6}{R^6}, \quad (2.12a)$$

$$U_{A-B}^{LJ}(R) = \frac{C_{12}}{R^{12}} - \frac{C_6}{R^6}, \quad (2.12b)$$

$$U_{A-B}^{comb}(R) = U_{A-B}^{ex}(R) - \frac{C_6}{R^6} \quad (2.12b)$$

і для зсуву, напр.:

$$\delta\omega_{A-B}^{(1)}(R) = \frac{2}{N\rho_0} (\chi^{1/2}(R) - \chi_{00}^{1/2}) U_{A-B}^{обм}(R) + (\Omega_1^{3/2} + \Omega_2^{3/2})_{A-He} \sqrt{\frac{S_{0A-B}}{S_{0A-He}}}. \quad (2.13)$$

У випадку (2.13) S_{0A-B} є звичайними інтегралами перекривання, а потенціал обмінної взаємодії визначається за формулою (див. докладніше [1-5,86,87,89,93,194-196,203]):

$$U^{ex} = (V_{00} - U_{00}) / (1 - S_0) \quad (2.14)$$

Обчислення наведених вище виразів, матричних елементів та інтегралів виконується з деякими модифікаціями на основі блоків РС атомно-ядерного комплексу “Superatom” [5-10,53-64,78-84,182-185].

Принципово важливим моментом при побудові загального підходу до обчислення параметрів спектральних ліній є використання коректних електронних хвильових функцій. Фактично, цей аспект на протязі довго часу був і залишається принциповою задачею квантової механіки атомів та молекул. Як й у випадку обчислення різноманітних енергетичних та спектральних характеристик атомних систем, й в теорії обчислення параметрів спектральних ліній на початку використовувались найпростіші апроксимації типу воднеподібних хвильових функцій кулонівського наближення, методу квантового дефекту, прості слетеровські та гаусові орбіталі тощо. У дуже важливих і корисних обчисленнях Батигіна та інших [91-93] використані базиси хвильових функцій, згенеровані в одноконфігураційних методах ХФ та ДФ, а також побудовані на основі таких досить простих наближень як наближення ефективного заряду (Z-наближення), апроксимації Levdine (L-наближення), Clementi-Rothaan (C-наближення) та інші.

Неважко зрозуміти, що використання в обчисленнях ХФ функцій та досить наближених функцій типу Slater, Levdine, Clementi-Rothaan природньо приводить до не дуже високої точності обчислення зсуву ліній НТС. В [93], хоча використовувалися хвильові функції типу DF, проте по суті для опису такого важкого атома як Тl і міжатомного потенціалу взаємодії використовувалися нерелятивістські формули. Як зазначали автори [91-93], обчислення поляризованостей, сталих ван дер Вальсу з використанням визначень в типу (1.27-1.29) може давати досить велику похибку (~ 50%) у визначенні шуканих величин. В роботах [194-198] використані просте нерелятивістське кулонівське наближення, хвильові функції Хартрі-Фока (HF), обчислені за допомогою відомого коду Фроезе-Фішер, мультиконфігураційні релятивістські хвильові функції Дірака-Хартрі-Фока (DHF), обчислені за допомогою відомого атомного коду Desclaux. Також варто нагадати про

генерацію базисів орбіталей в таких методах як одно-конфігураційний релятивістський метод ХФ (РХФ=RHF), ТЗ з релятивістським ХФ "0" наближенням з урахуванням поправки другого порядку ТЗ (РХФ=RHFc), СС (coupled cluster) методу, PTRHF – ТЗ з релятивістським хартрі-фоківським (RHF) наближенням; PTDF^{SD} – багаточастинкова ТЗ з дірак-фоківським (DF) нульовим наближенням з урахуванням так званих одно-і двічі збуджених конфігурації, QDM – узагальнений метод квантового дефекту з урахуванням обмінно-кореляційних ефектів, DFM- метод функціоналу густини, В роботах [56-64,40,41,147-150] стартуючи з релятивістського енергетичного підходу (REA) активно використаний метод модельного потенціалу (MP), а також в останній час метод Дірака-Кона-Шема (DKS).

Як неважко відзначити, до цього часу дослідниками було запропоновано та реалізовано досить значна кількість методів, але ключова проблема більшості з них – це невиконання принципу калібрувальної інваріантності при обчисленнях амплітуд, дуже велика величина так званого калібрувально-неінваріантного внеску і різний ступінь урахування основних обмінно-кореляційних поправок. До речі, добре відомий критерій оцінки виконання або невиконання перелічених факторів і одночасно такий, що однозначно свідчить про коректність визначення шуканих хвильових функцій, - розрахунок матричних елементів переходів, або величин сил осциляторів з використанням відомих операторів у формі "довжини" і "швидкості". Фактично таке обчислення може точно оцінити рівень неоптимізованості (оптимізованості) базису хвильових функцій.

В межах викладаної нами далі нової версії оптимізованого методу DFS з послідовним урахуванням в межах релятивістської багато-квазі-частинкової ТЗ як одно-так й багато- частинкових кореляційних ефектів шляхом використання одно-квазі-частинкового кореляційного потенціалу Gunnarsson-Lundqvist та дво-квазі-частинкового поляризаційного оператора Глушкова [123] вказані вище проблеми знаходять природне ефективне розв'язання.

Але для цього нам потрібно сформулювати нову версію формалізму релятивістської багаточастинкової ТЗ з DFS нульовим наближенням для генерації оптимізованих релятивістських електронних хвильових функцій як у випадку активного атому, так і пасивного буферного атому, а також обчислень поляризованостей та інших енергетичних і спектральних параметрів.

2.3. Теоретичні основи релятивістської багаточастинкової теорії збурень з оптимізованим дірак-фоківським нульовим наближенням.

2.3.1 Загальні рецепти та гамільтоніан атомної задачі

Слід зазначити, що проблема побудову нової версії формалізму з оптимізованим дірак-фоківським нульовим наближенням може природньо бути розв'язана, якщо буквально використати добре відомі та викладені в багатьох монографіях з квантової механіки та КЕД рецепти побудови формалізму ТЗ та відповідні правила діаграматизації рядів ТЗ (див., напр., [1-5]). В нашому випадку нам зручно слідувати монографії [5] та роботам [7-10,79-84] і використовувати стандартні рецепти та до визначення операторів (гамільтоніана нульового наближення, оператору збурення). Ще один плюс на користь саме використання ідеології [5] є у тому, що на відміну від інших підходів, які використовують в задачах обчислення матричних елементів переходів стандартний квантово-механічний амплітудний підхід, ми працюватимемо в межах релятивістського енергетичного формалізму, який успішно застосовувався до рішення багаточисленних задач сучасної теоретичної атомної, молекулярної, ядерної фізики, оптики та спектроскопії (див., напр., [5-10,23,31-33,40,41,56-64,79-84,147-151]). Стартовою формулою під час обчислення енергетичних зсувів атомних рівнів є відома адіабатична формула Гелл-Мана і Лоу з електродинамічної S матрицею, яка веде до відповідних рядів ТЗ з подальшою стандартною діаграматизацією.

Для подальшого розгляду нам необхідно конкретизувати форму атомного гамільтоніана активного та буферного атомів і сформулювати процедури оптимізації базису хвильових функцій у наближенні Дірака-Фока а також далі адаптувати процедури коректного урахування обмінно-кореляційних поправок. Згідно, напр., з [5] (див. також [204]), зручно описувати релятивістську важку атомну систему за допомогою наступного релятивістського гамільтоніану (далі використовуються атомні од.):

$$H = \sum_i \{ \alpha c p_i - \beta c^2 - Z / r_i \} + \sum_{i>j} \exp(i | \omega | r_{ij}) (1 - \alpha_i \alpha_j) / r_{ij} \quad (2.15)$$

де α, β – матриці Дірака,

Z – заряд ядра атому,

c – швидкість світла.

Неважко зрозуміти, що в якості потенціалу міжелектронної взаємодії нами взято релятивістський потенціал, який, до речі, враховує ефекти магнітної взаємодії Брейта та ефект запізнення. Докладне обґрунтування цього потенціалу можна знайти в [5,10,56-58,204]).

Наступний крок при побудові апарату ТЗ – це визначення гамільтоніану нульового наближення, в якому електронна підсистема розглядається як підсистема діраківських електронів, які рухаються в рамках нашого підходу у самоузгодженому DF полі (початково рішення проблеми оптимізації). Шуканий гамільтоніан у DF формі але з самого початку додамо до нього одно-квазі-частинковий кореляційний потенціал типа Gunnarsson-Lundqvist, тобто маємо:

$$H^{(0)} = \sum_i \{ h_i^{DF} (r_i | \theta) + U_{Cor} (r_i) \} \quad (2.16)$$

де h_i^{DF} - дірак-фоківський гамільтоніан,

θ - так званий калібрувальний параметр оптимізації (дивись далі).

З урахуванням сказаного система релятивістських рівнянь в нульовому наближенні ТЗ фактично буде DF системою з додатковим кореляційним функціоналом, в нашому випадку, ФП Gunnarsson-Lundqvist, тобто символічно можна записати таку систему рівнянь:

$$f' = -(\chi + |\chi|)f/r - \alpha Z[V_{Hartree}^{DF}(r_i) + V_{ex}^{DF}(r_i | \theta) + U_{Cor}(r_i)]g - (\alpha Z E_{n\chi} + 2/\alpha Z)g, \quad (2.17)$$

$$g' = (\chi - |\chi|)g/r - \alpha Z[V_{Hartree}^{DF}(r_i) + V_{ex}^{DF}(r_i | \theta) + U_{Cor}(r_i)]f + \alpha Z E_{n\chi} f,$$

де $E_{n\chi}^{(0)}$ -одно-квазі-частинкова енергія,

α -стала тонкої структури.

Відповідний діраківський біспіно́р має стандартний вигляд:

$$\psi_{jlm}(r) = \begin{pmatrix} f(r)\Omega_{jlm}(r) \\ g(r)\Omega_{jlm}(r) \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

де стандартні квантові числа $l=j\pm 1/2$, $l'=2j-1$.

$\Omega_{jlm}(r)$ - шаровой спіно́р,

Згідно з [5], система розв'язується при заданих граничних умовах, які визначаються першими членами розкладу функцій до ряду Тейлора, тобто:

$$g = (V(0) - E_{n\chi})r\alpha Z/(2\chi + 1); \quad \text{при } \chi < 0$$

$$f=1$$

$$f = (V(0) - E_{n\chi} - 2/\alpha^2 Z^2)\alpha Z; \quad \text{при } \chi > 0 \quad (2.19)$$

$$g = 1.$$

Стандартна умова $f, g \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$ визначає квантовані енергії E .

Рівняння системи (2.17) звичайно розв'язуються чисельно методом Рунге-Кутта, причому відповідний ϵ в комплексі програм розрахунку атомних і молекулярних характеристик "Superatom" (див. [182-185,204]).

Для визначення кореляційного потенціалу U_{cor}^{Rel} , використаємо відомий потенціал Gunnarsson-Lundqvist, який був узагальнений в роботах Glushkov et al [5-7,10,40,41,79-81] і може бути записаний у вигляді (див., напр., [204]):

$$U_{cor}^{Rel}[\rho_e(r_i) | r_i] = -0.0333 \cdot \left\{ \frac{3}{2} \ln \frac{[\beta + (\beta^2 + 1)^{1/2}]}{\beta(\beta^2 + 1)^{1/2}} - \frac{1}{2} \right\} \ln[1 + 18.3768 \cdot \rho_e(r_i)^{1/3}], \quad (2.20)$$

$$\beta = 3\pi^2 \rho_e(r_i)^{1/3} / c,$$

Починаючи із стартових робіт Кона-Шема в теорії функціоналу густини за останні десятиріччя були запропоновані різноманітні апроксимації для так званих обмінних, а також кореляційних ФГ (див. , напр., [5,111-117]). Наш вибір кореляційного ФГ (2.20) обмовлений тим фактом, що цей ФГ, точніше переважно його нерелятивістська форма, з успіхом застосовувався у багаточисельних обчисленнях різноманітних енергетичних та спектральних характеристик атомів і навіть молекул (див. , напр., [5-7,10,40,41, 121-126, 147-151]), за виключенням класу задач урахування кореляційних поправок у межах ДФ підхода, який розв'язується в даній роботі.

Очевидно, що введення потенціалу (2.20) в гамільтоніан нульового наближення автоматично потребує його вилучення (разом з DF SCF) в операторі збурень ТЗ від релятивістського потенціалу між електронної взаємодії. Опускаючи технічні деталі (див. докладніше, напр., [5,204]), неважко записати загальний вигляд оператора збурення ТЗ:

$$V_{int}^{PT} = \sum_{i>j} \exp(i | \omega | r_{ij})(1 - \alpha_i \alpha_j) / r_{ij} - \sum_i [U_{SCF}^{DF}(r_i | \theta) - U_{Cor}^{Rel}(r_i)], \quad (2.21)$$

У сенсі подальшого викладання варто також символічно записати оператор збурень в КЕД формулюванні, а саме:

$$- U_{cor}^{Rel} - U_{SCF}^{DF} - J_{\mu}(x)A^{\mu}(x), \quad (2.22)$$

де A - вектор- потенціал електромагнітного поля, J -оператор струму.

Далі, користуючись рецептами, напр., [5,204], і опускаючи багаточисленні технічні деталі, можна побудувати ряд ТЗ з ДФ нульовим наближенням. До розгляду необхідно ввести поняття багаточастинкової атомної системи, як системи яка складається з остову заповнених електронних оболонок та зовнішніх (валетних) квазі-частинок. Тоді згідно з [5,204] (див. також [8,56-60]) збуджені стани багато-квазі-частинкової атомної системи можна розглядати як групу вироджених станів і далі у розгляд ввести відповідну секулярну матрицю:

$$M = \sum_{i=0}^{N_{QP}} M^{(i)}, \quad (2.23)$$

де, як завжди, N_{QP} - кількість квазі-частинок,

$M^{(0)}$ - внесок вакуумних діаграм (див. далі),

$M^{(1)}$ -внесок одно-квазі-частинкових діаграм,

$M^{(2)}$ – дво-квазі-частинкових діаграм, і так далі.

Величина $M^{(1)}$ дорівнює сумі одно-квазі-частинкових енергій відокремлених квазі-частинок, природньо, без врахування їх взаємодії. Як правило, на цьому етапі в емпіричних моделях використовується експериментальна або компільована інформація. Зокрема, шуканий внесок для атому з декількома, скажемо, двома квазі-частинками прийме вид:

$$M_{ii}^{(1)} = -E(n_1 l_1 j_1) - E(n_2 l_2 j_2) \quad (2.24)$$

де $E(nlj)$ – одно-квазі-частинкова енергія, яка відрахована від енергії атомного остова.

Наш підхід із самого початку розвивається як строго неемпіричний, тому, в якості шуканих енергій квазі-частинок будуть братися обчисленні одно-електронні енергії. В [204] (з використанням ідеології [5,8,56-60]) ретельно описаний внесок кожного з членів (2.23), надане докладне пояснення відповідно послідовностей фейнманівських діаграм, а також викладені різноманітні рецепти щодо врахування тих чи інших поправок ТЗ, наводяться відповідні визначення поправок першого, другого порядків ТЗ.

Оскільки відмінність нашого підходу від викладених, напр., в [5-10,40,41,56-60,79-85,147-150]), різноманітних версій апарату ТЗ (до речі, розроблених для опису та обчислення енергій збуджень, іонізації, ймовірностей одно-та багато-фотонних переходів у вільному стані та у зовнішніх електромагнітних молях, полі лазерного та чорнотільного випромінювання, різноманітних радіаційних та автоіонізаційних характеристик рідбергівських атомних та молекулярних систем і т.д.), насамперед, пов'язана із вибором гамільтоніану нульового наближення у вигляді (2.16)-(2.20) нам залишається далі привести відповідні, як правило, дуже громіздкі вирази, вказавши джерела. А саме, далі ми будемо слідувати викладенню, а також означенням, які прийняті в [5,204].

2.3.2 Поправки першого порядку теорії збурень.

Секулярна матриця. Кулонівська та брейтівська частини.

Принципово важливо нагадати, що в розвиваній ТЗ після конструювання секулярної матриці природньо виникне задача діагоналізації відповідної дійсної матриці M , після чого можна визначити дійсну матрицю коефіцієнтів з власними векторами станів B_{iv,ie,J_i}^{IK} .

Як це прийнято практично у всіх теоріях важких релятивістських атомів, одночасно реалізується перехід від чистої j - j схеми зв'язку моментів до представлення проміжної схеми, де квантові числа I, I' нумерують стани [5,8,55-58,204].

Згідно з [5,204] відповідні діагональні матричні елементи трансформаційної матриці $\langle IK | M | I'K' \rangle$ приймуть наступний вигляд:

$$\langle IK | M | IK \rangle = \sum_{iv',ie'} B_{iv',ie'}^{IK'} \langle iv',ie', J_i | M | iv,ie, J_i \rangle B_{iv,ie, J_i}^{IK}, \quad (2.25)$$

Перед тим як виписати поправки першого порядку, скажемо, в $\mathbf{M}^{(2)}$, варто нагадати дуже важливий результат отриманий ще наприкінці 60-х років минулого сторіччя Толмачовим та Івановим ([8,55-58]). Справа у тому, що в нашому формалізмі ТЗ в першому порядку немає діаграм, що містять внесок від компенсаційного оператора в операторі збурення (2.21) (або (2.22)). Тому в першому порядку нашої ТЗ потрібно обчислювати матричні елементи тільки від оператора міжелектронної взаємодії. Шукані матричні елементи для поправки першого порядку в $\mathbf{M}^{(2)}$ з урахуванням виду обраного нами релятивістського потенціалу міжелектронної взаємодії, який, враховує ефекти магнітної взаємодії та запізнення, визначаються наступними виразами виду (див. [8,5,204]):

$$\begin{aligned} M_1^{(2)} &= \langle n_1 l_1 j_1 \quad n_2 l_2 j_2 [J] | V_{\text{int}} | n_4 l_4 j_4 \quad n_3 l_3 j_3 [J] \rangle = \\ &= P_1 P_2 (-1)^{1+j_2+j_4+J} [(2j_1+1)(2j_2+1)(2j_3+1)(2j_4+1)]^{1/2} \times \end{aligned} \quad (2.26)$$

$$\times \sum_{i,k} \sum_a \begin{Bmatrix} j_i j_k J \\ j_2 j_1 a \end{Bmatrix} (\delta_{i,3} \delta_{k,4} + (-1)^J \delta_{i,4} \delta_{k,3}) \cdot Q_a$$

$$Q_a = Q_a^{\text{Coul}} + Q_a^{\text{Breit}}, \quad (2.27)$$

де

$$P_1 = \begin{cases} 1 & \text{при } n_1 l_1 j_1 \neq n_2 l_2 j_2 \\ 1/2 & \text{при } n_1 l_1 j_1 = n_2 l_2 j_2 \end{cases}, \quad (2.28)$$

$$P_2 = \begin{cases} 1 & \text{при } n_3 l_3 j_3 \neq n_4 l_4 j_4 \\ 1/2 & \text{при } n_3 l_3 j_3 = n_4 l_4 j_4 \end{cases}$$

Величини Q_a^{Coul}, Q_a^{Breit} , що фігурують в (2.26), називаються звичайно кулонівським та брейтівським внесками і фактично відповідають кулонівській $\exp(-\omega/r_{12})/r_{12}$ та брейтівській $\exp(-\omega/r_{12})\alpha_1\alpha_2/r_{12}$ частинам релятивістського потенціалу між електронної взаємодії в (2.15).

За визначенням, згідно, напр., з [8,55-60,5], величини Q_a^{Coul}, Q_a^{Breit} фактично виражаються через комбінації певних радіальних інтегралів R_λ формально слетерівського типу і кутових коефіцієнтів S_λ . В [5] надано є докладний опис відповідних матричних елементів, приводяться у повному вигляді всі зазначені інтеграли і коефіцієнти, тому нижче, оскільки це важливо для подальшого розгляду по розвитку наших нових схем обчислення поляризованостей, сил осциляторів тощо, ми кратко наведемо відповідну звідку відповідних визначень та основних формул, зберігаючи при цьому на відміну від оригіналу наші системи означень хвильових функцій (а саме DFSO) і т.і.[201-204].

Величина Q_a^{Coul} формально визначається таким помноженням радіальних інтеграли R_λ і кутові коефіцієнти S_λ , які мають такий вигляд (згідно 201-204).:

$$Q_a^{Coul} = \left\{ R_a^{DFSO}(r_1 r_2; r_4 r_3) S_\lambda(1243) + R_a^{DFSO}(\tilde{r}_1 r_2; r_4 \tilde{r}_3) S_\lambda(\tilde{1} 24 \tilde{3}) + \right. \\ \left. + R_a^{DFSO}(r_1 \tilde{r}_2; \tilde{r}_4 r_3) S_\lambda(1 \tilde{2} \tilde{4} 3) + R_a^{DFSO}(\tilde{r}_1 \tilde{r}_2; \tilde{r}_4 \tilde{r}_3) S_\lambda(\tilde{1} \tilde{2} \tilde{4} \tilde{3}) \right\}, \quad (2.29a)$$

$$R_a^{DFSO}(1243) = C \iint dr_1 r_1^2 r_2^2 f_1^{DFSO}(r_1) f_3^{DFSO}(r_1) \cdot f_2^{DFSO}(r_2) f_4^{DFSO}(r_2) \cdot \frac{J_{\lambda+1/2}(\alpha|\omega_{13}|r_<)}{r_<^\lambda} \frac{J_{\lambda+1/2}(\alpha|\omega_{24}|r_>)}{r_>^\lambda}, \quad (2.296)$$

$$C = \left[\frac{2}{|\omega_{13}| \alpha Z} \right]^{a+1/2} \left[\frac{2}{|\omega_{24}| \alpha Z} \right]^{a+1/2} \cdot \frac{1}{\Gamma^2(a+3/2)}, \quad (2.29B)$$

$$S_\lambda(1243) = \{\lambda l_1 l_3\} \{\lambda l_2 l_4\} \begin{pmatrix} j_1 & j_3 & a \\ 1/2 & -1/2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2 & j_4 & a \\ 1/2 & -1/2 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.29Г)$$

де Γ – звичайна гамма-функція,

$J_{\lambda+1/2}$ -беселівська функція,

$\{\lambda l_1 l_3\}$ означає, що $\lambda + l_1 + l_3$ – парне число, означення $1(2, 3, 4)$ відповідають великій f компоненті діраковської DFSSO функції, $\tilde{1}(\tilde{2}, \tilde{3}, \tilde{4})$ – малій компоненті DFSSO g функції; крім цього (заміни f_i на g_i) знак « \sim » означає заміну l_i на $\tilde{l}_i = l_i - 1$ для $\alpha_1 > 0$ та $l_i + 1$ для $\alpha_i < 0$.

Аналогічним чином, згідно з [5,56,204] визначається і брейтівська частина (в наших означеннях), а саме:

$$Q_a^{Breit} = Q_{a,a-1}^{Breit} + Q_{a,a}^{Breit} + Q_{a,a+1}^{Breit}, \quad (2.30a)$$

$$Q_a^{Breit} = \left\{ R_l^{DFSO}(r_1 r_2; \tilde{r}_4 \tilde{r}_3) S_\lambda^l(12\tilde{4}\tilde{3}) + R_l^{DFSO}(\tilde{r}_1 \tilde{r}_2; r_4 r_3) S_\lambda^l(\tilde{1}\tilde{2}43) + \right. \\ \left. + R_l^{DFSO}(\tilde{r}_1 r_2; \tilde{r}_4 r_3) S_\lambda^l(\tilde{1}\tilde{2}\tilde{4}3) + R_l^{DFSO}(r_1 \tilde{r}_2; r_4 \tilde{r}_3) S_\lambda^l(1\tilde{2}4\tilde{3}) \right\} \quad (2.30b)$$

$$\left. \begin{aligned}
 Sa_{\lambda}^{(1)}(1243) &= (\lambda)(-1)^{\lambda+l+1} S_a^l(13)S_a^l(24), \\
 S_a^{(1)}(13) &= (-1)^{l_3+j_3} (l_1 l_3) \begin{pmatrix} j_3 & j_1 & a \\ -1/2 & 1/2 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2a(a+1)}} \times \right. \\
 \times \left[(-1)^{j_1+j_3+a} (j_3) + (j_1) \right] &\left. \left[\begin{pmatrix} a & 1 & l \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix} + (-1)^{l_3+j_1+a} \begin{pmatrix} a & 1 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right] \right\}.
 \end{aligned} \right\} \quad (2.30b)$$

Обчислення наведених вище інтегралів, а також кутових коефіцієнтів виконується з деякими модифікаціями на основі відповідних блоків РС атомно-ядерного комплексу “Superatom” [5-10,53-64,78-84,182-185].

2.3.3 Поправки другого та вищих порядків теорії збурень.

Обмінно-кореляційні ефекти

Як вказувалося вище, принциповим моментом для будь-якого послідовного релятивістського підходу, що претендує на адекватне кількісне обчислення енергетичних та спектральних характеристик атомів, є у тому числі максимально коректне та послідовне урахування основних обмінно-кореляційних поправок. Проблема обчислення обмінно-кореляційних поправок в сучасній атомній спектроскопії, квантовій механіці атомних систем має дуже довгу історію й практично починається з перших років розвитку квантової теорії. Стартує з моменту. За теперішнього часу існує багаточисельна література з цього питання (див., напр., [1-145]), тому для наших цілей важливо чітко сформулювати спочатку основні принципи урахування обмінно-кореляційних поправок як поправок другого та вищих порядків ТЗ, обмежившись коротким оглядом класів обмінно-кореляційних ефектів, а далі ми представимо нашу фактично гібридну схему урахування відповідних класів шуканих ефектів, стартуючи з ідеології, викладеної, зокрема, в [5,204]. Добре відомо, що до основних класів кореляційних поправок другого порядку і домінуючих

поправок вищих порядків звичайно відносяться такі ефекти як поляризаційна взаємодія квазічастинок, а також взаємодія квазічастинка-дірка, екранування кулонівської взаємодії квазічастинок (електронів, вакансій) ітерації масового оператора квазічастинки тощо. На мові фейнманівських діаграм шукані ефекти описуються діаграмами, наведеними на рисунку 2.1 та 2.2.

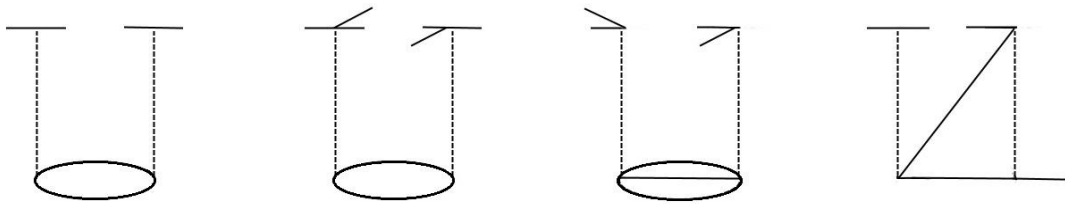


Рисунок 2.1 - Деякі діаграми другого порядку, які описують ефекти з обмінно-поляризаційної взаємодії квазічастинок



Рисунок 2.2 - Деякі діаграми другого порядку, які описують ефекти екранування кулонівської взаємодії декількох зовнішніх квазічастинок

Нагадаємо, що зазвичай в теорії багатоелектронних систем шукані ефекти враховуються та використовуються двома основними шляхами, або за рахунок уточнення результатів розрахунку в першому порядку ТЗ за рахунок розширення секулярної матриці завдяки введенню нових збуджених станів (розширення базису) і обчислення елементів секулярної матриці в першому порядку ТЗ, або шляхом введення поправок вищих порядків в кожен з матричних елементів зі збереженням розміру енергетичної матриці (див., напр., [5,8,56-58,204]). В звичайному багатоконфігураційному методі DF використовується стандартна процедура побудови відповідної багатоконфігураційної хвильової функції з додаванням додаткових членів, що враховують віртуальні збудження електронів.

На відміну від стандартних методик ми використовуємо фактично два прийома. Для конструювання базису кореляційних хвильових функцій зазвичай використовується апарат ТЗ по між електронній взаємодії. Матричний елемент на таких функціях визначається як:

$$\begin{aligned} \sum_{f,i} |\langle \Psi_f | R | \Psi_i \rangle|^2 &= \sum_{f_1, f_2} |\langle \Phi_{f_1 f_2} | R | \Phi_{i_1 i_2} \rangle|^2 + \\ + \sum_{n_1 n_2} \frac{|\langle \Phi_{f_1 f_2} | V | \Phi_{n_1 n_2} \rangle \langle \Phi_{n_1 n_2} | R | \Phi_{i_1 i_2} \rangle|}{E_{n_1 n_2}^0 - E_{f_1 f_2}^0} + \\ + \sum_{m_1 m_2} \frac{|\langle \Phi_{i_1 i_2} | V | \Phi_{m_1 m_2} \rangle \langle \Phi_{m_1 m_2} | R | \Phi_{i_1 i_2} \rangle|}{E_{m_1 m_2}^0 - E_{i_1 i_2}^0} \end{aligned} \quad (2.31)$$

Тут E^0 и Φ - власні значення і власні функції модифікованого гамільтоніану DF, V - оператор міжелектронної взаємодії Підсумовування за індексами n , m , природньо, включає і інтегрування по станам континууму. Для обчислення сум в (2.31) звичайно ми використовуємо метод диференціальних рівнянь (див. далі).

Для урахування ефектів поляризаційної взаємодії зовнішніх квазічастинок через поляризований атомний остов заповнених електронних оболонок ми використовуємо метод поляризаційних функціоналів густини.

Згідно з [5,204], поправка до енергії, обумовлена ефектами поляризаційної взаємодії зовнішніх квазічастинок через поляризований остов, може бути загально виражена як:

$$E(A) = \iint dr_1 dr_2 \cdot \rho_1(r_1) \cdot V_{pol}^d(r_1 r_2) \cdot \rho_2(r_2) \quad (2.32)$$

з деяким поляризаційним оператором; в якості цього оператору ми використовуємо добре зарекомендувавший себе у багаточисленних розрахунках атомів та молекул (див. , напр., [5-7,10,31-33,49-51,40,41,78-83,121-126]) дво-квазі-частинковий релятивістський поляризаційний оператор Глушкова [123],

який фактично узагальнює відомий нерелятивістський поляризаційний потенціал у Ivanova-Ivanov et al [8]:

$$V_{pol}^{Rel}(r_1, r_2) = V_{dir-pol}^{Rel}(r_1, r_2) + V_{ex-pol}^{Rel}(r_1, r_2), \quad (2.33)$$

де

$$V_{d-pol}^{Rel}(r_1, r_2) = X \left\{ \int \frac{d\tilde{r} (\rho_c^{(0)}(\tilde{r}))^{1/3} \chi(\tilde{r})}{|r_1 - \tilde{r}| \cdot |\tilde{r} - r_2|} - \int \frac{d\tilde{r} (\rho_c^{(0)}(\tilde{r}))^{1/3} \chi(\tilde{r})}{|r_1 - \tilde{r}|} \int \frac{d\tilde{r} (\rho_c^{(0)}(\tilde{r}))^{1/3} \chi(\tilde{r})}{|\tilde{r} - r_2|} \Big/ \left[\int d\tilde{r} (\rho_c^{(0)}(\tilde{r}))^{1/3} \chi(\tilde{r}) \right]^{1/3} \right\} \quad (2.34)$$

$$V_{X-pol}^{Rel}(r_1, r_2) = -\frac{X}{2} (0,375)^{1/3} \times \left\{ \frac{[(\rho_c^{(0)}(r_1))^{1/3} \chi(r_1) + (\rho_c^{(0)}(r_2))^{1/3} \chi(r_2)]}{|r_1 - r_2|} - \left(\int d\tilde{r} \cdot (\rho_c^{(0)}(\tilde{r}))^{1/3} \chi(\tilde{r}) \right)^{-1} \times \int d\tilde{r} (\rho_c^{(0)}(\tilde{r}))^{-2/3} \chi^{-2}(\tilde{r}) \cdot \left[\frac{(\rho_c^{(0)}(r_1))^{-1/3} \chi^{-1}(r_1)}{|r_1 - \tilde{r}|} + \frac{(\rho_c^{(0)}(r_2))^{-1/3} \chi^{-1}(r_2)}{|\tilde{r} - r_2|} \right] \right\} \quad (2.35)$$

$$\chi(r) = \left\{ 1 + [3\pi^2 \cdot \rho_c^{(0)}(r)]^{2/3} / c^2 \right\}^{1/2} \quad (2.36)$$

де X – чисельний коефіцієнт.

Причина вибору (2.33) є достатньо простою, оскільки, з одного боку, шуканий оператор показав свою ефективність у багатьох обчисленнях, з іншого боку він присутній у відповідних блоках РС атомно-ядерного комплексу “Superatom” [5-10,182-185]. Зазначимо, що він вперше використовується в задачі обчислення параметрів спектральних ліній. Варто нагадати, що матричні елементи операторів (2.15), (2.33) співпадають, тому фактично їх обчислення зводиться до обчислення поправок до радіальних інтегралів. Як й вище, ми

фактично всюди в роботі використаємо для цих цілей ефективний метод диференціальних рівнянь (див., напр., [5-10,56-58]).

Зокрема, обчислення, напр., (2.33а) зводиться до розрахунку інтегралів виду:

$$R_\lambda^d = \iiint dr_1 dr_2 dr_3 r_1^2 r_2^2 r_3^2 \rho_1(r_1) \tilde{u}_\lambda(r_1 r_3) \rho_c^{1/3}(r_3) \tilde{u}_\lambda(r_3 r_2) \rho_2(r_2) \quad (2.37)$$

Згідно з [5], припускаючи, що $R^d = \lim_{r \rightarrow \infty} Y(r)$, його розрахунок зводиться до чисельного рішення системи диференціальних рівнянь з нульовими граничними умовами, а саме:

$$Y_1' = (\rho_1 r^2 Z_\lambda^{(1)} - (\lambda + 1)Y_1)/r;$$

$$Y_2' = (\rho_2 r^2 Z_\lambda^{(1)} - (\lambda + 1)Y_2)/r;$$

$$Y_3' = (\rho_c^{1/3} r^2 Z_\lambda^{(1)} Z_\lambda^{(1)} - (2\lambda + 1)Y_3)/r; \quad (2.38)$$

$$Y_4' = (\rho_2 r^2 Y_3 + \rho_c^{1/3} Y_2 Z_\lambda^{(1)} Z_\lambda^{(2)} - (\lambda + 1)Y_4)/r;$$

$$Y_5' = (\rho_1 r^2 Y_3 + \rho_c^{1/3} Y_1 Z_\lambda^{(1)} Z_\lambda^{(2)} - (\lambda + 1)Y_5)/r;$$

$$Y'(r) = (\rho_1 r^2 Y_4 + \rho_2 r^2 Y_5 + \rho_c^{1/3} r^2 Y_2 Z_\lambda^{(2)}) Z_\lambda^{(2)}$$

Як й завжди, повна система рівнянь задачі включає також рівняння для релятивістських одноквазічастинкових радіальних хвильових функцій, беселівських функцій, інтегралів, що фігурують в матричних елементах поправок ТЗ і т.і. (див. [5,7,52]).

2.4. Релятивістський енергетичний підхід в задачах визначення амплітуд переходів. Процедура оптимізації базису релятивістських орбіталей

В цьому розділі ми викладемо нову версію методу обчислення ймовірностей (сил осциляторів) радіаційних переходів, а саме, нову версію калібрувальну-інваріантну версію релятивістського енергетичного підходу Ivanova-Ivanov-Glushkov з використанням оптимізованих базисів релятивістських орбіталей, оптимізованих у сенсі виконання принципу калібрувальної інваріантності та відповідно послідовного урахування складних багато-квазічастинкових кореляційних ефектів. Оскільки на сьогодні, існує багаточисельна література по теоретичним основам релятивістського енергетичного підходу (див., напр., [5-10,56-58]), тому для наших цілей спочатку дуже коротко нагадаємо його основні положення, слідуючи роботам [5,7], і далі вперше на DF рівні представимо фактично нову схему обчислення амплітуд переходів та оптимізації відповідних базисів.

По-перше, добре відомо, що енергетичний формалізм, особливо у версії [7-9], має принципові переваги над традиційним квантово-механічним амплітудним підходом (останній природньо базується на золотому правилі Фермі), і, крім всього іншого, дозволяє одноманітно у межах єдиної процедури розраховувати як енергії рівнів у спектрах атомів (іонів), потенціали іонізації тощо, так і ймовірності розпаду, сили осциляторів радіаційних переходів між ними, радіаційні і автоіонізаційні ширини тощо.

Враховуючи постановку задач, які нами розв'язуються, наше стартове припущення при описі релятивістської атомної системи полягає у тому, що в нульовому наближенні багатоелектронна підсистема релятивістського атому розглядається як система невзаємодіючих діраківських електронів в полі ядра (деякому самоузгодженому DF полі), причому взаємодія між електронами початково виключена. Відповідно далі включення взаємодії індукує зсув δE енергетичних рівнів (спектральних ліній).

Визначення величини δE виконується на основі S-матричного формалізму Gell-Mann & Low, який формально дозволяє виразити енергетичний зсув δE атомного рівня через, загалом кажучи, КЕД матрицю розсіювання, що враховує взаємодію атому як з полем фотонного вакууму (спонтанні радіаційні переходи), так й взаємодію із зовнішнім електромагнітним полем тощо. Принципово важливий момент – енергетичний зсув виражається далі в комплексній формі, що є природним при розгляді саме релятивістського атома, а саме:

$$\delta E = \text{Re}\delta E + i \text{Im}\delta E, \quad (2.39)$$

$$\text{Im} \delta E = -\Gamma/2, \quad (2.40)$$

де Γ – імовірність розпаду (переходу).

Тобто, радіаційна ширина атомного рівня або ймовірність радіаційного розпаду далі визначаються уявною частиною енергетичного зсуву (2.36). Можна показати (це вперше було зроблено Івановим-Івановою [55,57]), що у другому порядку КЕД ТЗ (першому порядку атомної ТЗ), ймовірність i - j переходу Γ в спектрі атому далі визначається комбінацією амплітуд виду:

$$\Gamma_{i-j} \sim \langle ij | \sin(i | \omega | r_{ij})(1 - \alpha_i \alpha_j) / r_{ij} | ji \rangle, \quad (2.41)$$

Зокрема, у випадку E1 переходу (в атомних од.):

$$\Gamma_{i-j} = \frac{1}{4\pi} \cdot V_{i-j}^{|\omega_{ij}|} \quad (2.42)$$

Неважко побачити, що в (2.41) символічно фігурує уявна частина релятивістського потенціалу міжелектронної взаємодії. Легко зрозуміти, що

обчислення $\Gamma_{i;j}$ фактично зведено в межах енергетичного формалізму до обчислення уявних частин відповідних S матричних елементів, в яких природно фігурує фотонний пропагатор, який символічно відтворює структуру міжелектронної взаємодії. Далі, як звичайно, використовується розкладання $\frac{\sin|\omega|r_{12}}{r_{12}}$ до ряду за функціями Бесселя 1-ого роду:

$$\frac{\sin|\omega|r_{12}}{r_{12}} = \frac{\pi}{2\sqrt{r_1 r_2}} \sum_{a=0}^{\infty} (2a+1) J_{a+1/2}(|\omega|r_1) J_{a+1/2}(|\omega|r_2) P_a(\widehat{\cos \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2}), \quad (2.43)$$

і для матричного елементу переходу можна отримати такий відомий вираз

$$V_{1234}^{\omega} = [(j_1)(j_2)(j_3)(j_4)]^{1/2} \sum_{a\mu} (-1)^{\mu} \begin{pmatrix} j_1 j_3 & a \\ m_1 - m_3 & \mu \end{pmatrix} \times \text{Im}[Q_a^{Coul}(1234) + Q_a^{Breit}], \quad (2.44)$$

де відповідні кулонівська та брейтівська частини визначаються наведеними вище виразами. На кінець, повна ймовірність радіаційного переходу $i-j$ є сума електричного Γ_a^E та магнітного Γ_a^M внесків, напр., слідуючи означенням [80,204], напр., для електричного переходу:

$$\Gamma_a^E(i-j) = 2(2j+1)Q_a^E(ij;ij),$$

$$Q_a^E(ij;ij) = Q_a^{Coul}(ij;ij) + Q_{a,a-1}^{Breit}(ij;ij) + Q_{a,a+1}^{Breit}(ij;ij), \quad (2.45)$$

В роботі [9] (див. також [204]) було показано, що внаслідок використання не зовсім точних хвильових функцій і одночасно неповного урахування обмінно-кореляційних ефектів фактично у виразі для амплітуди з'являється ненульовий так званий калібрувальний-неінваріантний внесок (тобто внесок до уявної частини енергетичного зсуву), обумовлений поляризаційними діаграмами (див. рисунок 2.3) четвертого порядку КЕД ТЗ (другого порядку

атомної ТЗ, див. рис.2.2). Мова тут йде про невиконання принципу калібрувальної інваріантності.



Рисунок 2.3 – Одно-квазі-частинкова поляризаційні (пряма та обмінна) діаграми ТЗ, які дають так званий калібрувально-неінваріантний внесок до уявної частини енергетичного зсуву

Якщо представити фотонний пропагатор у загальній формі із поперечною (Т) і поздовжньою (L) частинами як:

$$D = D_T + C \cdot D_L \quad (2.46)$$

(C- калібрувальна стала) та виконати достатньо громіздкі викладки, то, згідно з [9], відповідний калібрувально-неінваріантний внесок до радіаційної ширини (на відміну від оригінальної роботи ми даємо далі шуканий вираз в наших означеннях) буде мати вигляд:

$$\begin{aligned} \text{Im} \delta E_{\text{niv}}(i-j | a | A_{\text{pol}}) = & -\frac{C}{4\pi} \iiint \int dr_1 dr_2 dr_3 dr_4 \sum \left(\frac{1}{\omega_{mn} + \omega_{ij}} + \right. \\ & \left. \frac{1}{\omega_{mn} - \omega_{ij}} \right) \Psi_i^{\text{DFSO}^+}(r_1) \Psi_m^{\text{DFSO}^+}(r_2) \Psi_j^{\text{DFSO}^+}(r_3) \Psi_n^{\text{DFSO}^+}(r_4) (1 - \alpha_1 \alpha_2) / r_{12} \cdot \\ & \{ [(\alpha_3 \alpha_4 - (\alpha_3 n_{34})(\alpha_4 n_{34})) / r_{34} \cdot \sin[\omega_{in}(r_{12} + r_{34}) + \omega_{in} \cdot \cos[\omega_{in}(r_{12} + r_{34})]] \cdot \\ & \cdot (1 + (\alpha_3 n_{34})(\alpha_4 n_{34}))] \} \Psi_m^{\text{DFSO}}(r_3) \Psi_i^{\text{DFSO}}(r_4) \Psi_n^{\text{DFSO}}(r_2) \Psi_j^{\text{DFSO}}(r_1) \end{aligned} \quad (2.47)$$

В (2.47) на завершальному етапі всієї схеми будуть фігурувати вже оптимізовані DF функції (означення DFSO=Dirac-Fock-Slater-Optimized відповідає DFS оптимізованим хвильовим функціям). Хоча на даному, стартовому етапі фактично під знаком інтегралів поки фігурують ще DF хвильові функції, які, однак, не є оптимізованими. Їх використання на цьому етапі в обчисленнях сил осциляторів може демонструвати насправді невиконання принципу калібрувальної інваріантності, тобто величина калібрувально-неінваріантного внеску може бути зовсім не малою. Одночасно це відображає на звичайній амплітудній мові істотну різницю між величинами амплітуд переходів, обчислених за допомогою формул з операторами "довжини" і "швидкості". Природньо це свідчить про неоптимізованість базису хвильових функцій й не досить коректне урахування насамперед складних багаточастинкових обмінно-кореляційних ефектів.

Таким чином, з метою забезпечення побудови оптимізованого одно-квазі-частинкового представлення (в релятивістській ТЗ з ДФ нульовим наближенням) й максимально коректного урахування обмінно-кореляційних ефектів, згідно з ідеєю [9], ми застосували принцип мінімізації калібрувально-неінваріантного внеску в радіаційну ширину атомного рівня. Варто відмітити, що на практиці на відміну від відомої оригінальної схеми Glushkov-Ivanov [9] і у подальшому на її основі розвинутих агаточисленних спрощених версій, процедура мінімізації $\text{Im} \delta E_{\text{niv}}$ (див., напр., [5,10,23,40,41,49-51,61,70-84]) в нашій теорії виконана абсолютно строго (див.[204]).

Можна показати (це докладно зроблено напр., в [5]), що вираз (2.47) є сумою досить громіздких величин виду $\sum \langle im | W_1 | nj \rangle \langle jn | W_2 | mi \rangle / (\omega_{mn} \pm \omega_j)$ з чотирма різними комбінаціями операторів W_1, W_2 . Найбільш поширеною є процедура обчислення суми типу (2.47), точніше відповідних комбінацій шляхом використання оператора поляризаційної взаємодії (2.33)-(2.37). Справа у тому, що відповідні матричні елементи W_1, W_2 (див., напр., [5]) можуть бути виражені через інтеграли типу (2.37), а саме:

$$\text{Im } \delta E_{\text{minv}}(i-j | A_{\text{d-Pol}}) = F \left\{ \sum \langle | V_{\text{d-pol}}^{\text{Rel}}(r_1, r_2 | \theta) | \rangle \right\}. \quad (2.48)$$

При мінімізації фактично функціоналу (2.48) з ланцюжком варіацій типу $\delta \varphi_c \rightarrow \delta V_{\text{SCF}} \rightarrow \delta \{f_i, f_j, g_i, g_j\} \rightarrow \dots$ визначається поправка першого порядку до функцій-розв'язків релятивістських рівнянь DF (2.17) з повним потенціалом, який включає $[U_{\text{SCF}}^{\text{DF}}(r_i | \theta) + U_{\text{Cor}}^{\text{Rel}}(r_i)]$. Тобто в нашій схемі вперше на відміну від оригінального методу [9] та багаточисельних узагальнень (див., напр., [5,10, 23,40,41,49-51,61,70-84,147,148]) вперше реалізована процедура оптимізації базису релятивістських функцій DF. Важливо зазначити, що поправка до DF функцій є біспинор (в наших означеннях):

$$\Psi_{DF}^{(1)} = \sum_{n_i} \Psi_{n_i \nu_i m_i} \langle n_i \nu_i m_i | U | n \nu \mu m \rangle / (E_{n_i \nu_i m_i} - E) \quad (2.49)$$

(тут $n \mu m$ – квантові числа одночастинкових станів, ε – енергетичний параметр) з компонентами, що визначаються розв'язками узагальненої системи рівнянь Glushkov-Ivanova-Ivanov [9,56]. На відміну від оригінальної в нашій системі з'явилися додаткові члени, а сама система має вигляд:

$$\begin{aligned} f' / \alpha Z + (1 - \mu) g / \alpha Z r + A_+ f &= \delta V_{\text{SCF}} f_{n_i \mu_i}, \\ - g' / \alpha Z + (1 + \mu_i) f / \alpha Z r + A_- g &= \delta V_{\text{SCF}} g_{n_i \mu_i}, \end{aligned} \quad (2.50a)$$

де в означеннях нашої теорії:

$$\begin{aligned} \delta V_{\text{SCF}} &\Rightarrow \delta [U_{\text{SCF}}^{\text{DF}}(r_i | \theta) + U_{\text{Cor}}^{\text{Rel}}(r_i)] \\ A_{\pm} &= V_{\text{SCF}}(r) \pm 1 / (\alpha Z)^2 - E. \end{aligned} \quad (2.50b)$$

Реалізація описаного алгоритму дозволяє після декількох ітерацій отримати чисельні значення параметру оптимізації θ (див.(2.16), (2.17)) і, як показали обчислення, ефективно покращити процедуру побудови оптимізованого базису DF електронних хвильових функцій. В [5] докладно викладена чисельна реалізація оригінального алгоритму, яка була модифікована нами як окремий блок РС атомно-ядерного комплексу “Superatom” [5-10,182-185].

2.5. Новий релятивістський підхід до визначення поляризованостей атомів, ван дер ваальсових сталих. Удосконалений метод Дірака-Фока-Штурма для урахування станів континууму

В даному підрозділі, базуючись на розвинутій нами новій версії формалізму релятивістської багаточастинкової ТЗ з оптимізованим ДФ наближенням, ми відповідно викладемо новий підхід до визначення поляризованостей атомів, констант Ван дер Вальсу в двоатомних потенціалах. Важливим моментом цього підходу є запропонована нами нова версія релятивістського методу штурмівських розкладань з метою коректного урахування станів континууму багатоелектронної атомної системи та в кінцевому результаті побудови так званих дірак-фок-штурмівських (DFS) базисів орбіталей. У сучасній літературі наводиться декілька реалізованих на сьогодні алгоритмів реалізації методу штурмівських розкладань як у нерелятивістських версіях, так і у релятивістських (див., напр., [61,107,5-10,40,41,79,80,106,107, 147,148,201,204]). Переважна більшість штурмівських схем відноситься до узагальнення методу ХФ або інших нерелятивістських процедур (див., напр., дуже важливі джерела [5,61,107], в яких докладно описані всі тонкі моменти методу штурмівських розкладань). З точки зору класу наших задач, для нас найбільш близькими та зручними (в сенсі стартової основи, оскільки будь-яка нова схема у подальшому потребує і програмної реалізації) є процедури, розвинуті в роботах Glushkov, Svinarenko, Mischenko,

Zaichko et al (див. напр., [5-10,40,41, 147,148]) та реалізовані у вигляді окремих блоків РС атомно-ядерного комплексу “Superatom” [5-10,182-185].

Принципово важливливим є на цьому етапі загострити увагу на те, що перелічені автори розвивали нові схеми штурмівських додатків для урахування станів континууму, по-перше, переважно, для зовсім інших, ніж наші, класів задач. По–друге, вони працювали в межах або релятивістського методу модельного потенціалу, або методу Дірака-Кона-Шема (DKS). З цієї точки, розвинута нами схема методу DFS для урахування станів континууму, особливо з урахуванням основи розгляду у вигляді нової версії релятивістської багаточастинкової ТЗ з DF нульовим наближенням є очевидно новою, хоча, зрозуміло, що всі базові припущення відповідають основним ідеям теорії побудови базисів одноквазічастинкових станів та штурмівських додатків (див., напр., [5,61,147,201,204]). Також варто нагадати, що нерелятивістська версія методу штурмівських додатків успішно реалізовувалась деякими авторами, напр., Груздевим та багатьма іншими (див., напр., [5,107,108]) , та застосовувалась для розрахунку статичних та динамічних поляризованостей атомів та молекул. В роботах Ivanova-Ianov et al [8,54-58,61] доповнення базису дискретних станів рівняння Дірака штурмівським додатком для урахування станів континууму з успіхом застосовано в моделях ефекту лазерного посилення і розрахунку кінетики заселення рівнів в плазмі Ne-, Ni-подібних іонів. Розвинута нами нова схема застосована далі для задач релятивістського обчислення поляризованостей атомів (ван дер ваальсових сталих тощо), що є елементом новизни роботи. Слід ще додати, це є дуже важливим, особливо у світі застосування навіть в сучасних теоріях зсуву та уширення спектральних ліній в атмосфері буферних газів, досить спрощених та часто не зовсім коректних моделей на основі формул типа (1.24)-(1.26), а саме:

$$C_6^I = \frac{3}{2} \alpha_A \alpha_B \frac{I_A I_B}{I_A + I_B}, \quad (2.51)$$

$$C_6^{\text{II}} = \frac{3}{2} \alpha_A \alpha_B \frac{1}{\sqrt{\frac{\alpha_A}{n_A} + \frac{\alpha_B}{n_B}}}, \quad (2.52)$$

$$C_6^{\text{III}} = \frac{3}{2} \alpha_B I_B \sum_k \frac{f_{ko}}{(E_o - E_k)(E_o - E_k + I_B)}. \quad (2.53)$$

Це в результаті призводить й до досить величезних похибок у обчисленні параметрів зсуву та уширення спектральних ліній важких атомів в атмосфері буферних газів. В той самий час методом штурмівських додатків відносно легко вирішується задача урахування станів континууму, що є обов'язковим при обчислення сум типу сум у формулах (2.31), (2.48), (2.51).

Головна ідея штурмівських додатків дуже зручно викладена в роботі [61] (див. також [5,61]) і полягає у «натягненні простору функцій атомних станів на рахунковий та дискретний простір штурмівських орбіталей». В нашому випадку всі змінення пов'язані лише з вибором відповідних гамільтоніану задачі та системи релятивістських одно-квазі-частинкових рівнянь нульового наближення ТЗ.

Нагадаємо [5,61,148,204], що у звичайному формулюванні в якості системи базисних функцій використовується система власних функцій узагальненої задачі на власні значення жмутка операторів:

$$(H_0 - \varepsilon)\psi_i = \tilde{\varepsilon}_i \hat{\mu} \psi_i \quad (2.54)$$

де H_0 – незбурений гамільтоніан системи,

$\hat{\mu}$ - ваговий оператор, (взагалі кажучи, комутує з H_0),

$\tilde{\varepsilon}_i, \psi_i$ - власні значення та власні функції (2.54).

Відповідні рівняння в нашій теорії можна записати у вигляді:

$$[H_{DFSO}(x) - \varepsilon_n]\psi_n(x) = 0 \quad (2.55)$$

Рівняння (2.55) разом з дискретним спектром ($\varepsilon = \varepsilon_n \leq \varepsilon_{\text{continuum}}$) мають безперервний спектр власних значень ($\varepsilon > \varepsilon_{\text{continuum}}$), які відповідають віртуальним DF орбіталям. Далі у штурмівській постановці задача на власні значення та власні функції запишеться у вигляді:

$$[h_{DFSO} - \varepsilon]\psi_i^S = \tilde{\varepsilon}_i \mu(x) \psi_i^S \quad (2.56)$$

де

$$\varepsilon = E - \sum_{k=1}^{N-1} \varepsilon_{n_k}$$

Неважко зрозуміти, що у випадку $\varepsilon < 0$ (2.56) має цілком дискретний спектр власних значень $\tilde{\varepsilon}_i = \tilde{\varepsilon}_i(\varepsilon)$. Що ж стосується вагового оператора $\hat{\mu}$, в його якості звичайно використовуються оператори, які пропорційні декотрій частині оператора потенціальної енергії у H_0 . У випадку оператора збурення, скажемо, вигляду $\sum_{a=1}^N w_a$, поправка другого порядку до енергії атому запишеться як:

$$\delta E^{(2)} = - \sum_{k=1}^N \sum_i |\langle \tilde{\psi}_i | w | u_{n_k} \rangle|^2 / [\tilde{\varepsilon}_i(\varepsilon_{n_k}) - 1], \quad (2.57)$$

де $\tilde{\psi}_i$ - спроекована штурмівська функція:

$$\tilde{\psi}_i = \psi_i - \sum_{k=1}^N u_{n_k} \langle u_{n_k} | \psi_i \rangle. \quad (2.58)$$

Тобто в результаті, як неодноразово підкреслювалося в літературі, перевага методу штурмівських додатків полягає, конкретно кажучи, у тому, що, напр., містить лише сумовування в (2.57) за зайнятим дискретним станом атомного остова та віртуальним, у нашому випадку, DF орбіталями штурмівського типу, що відноситься до цілком дискретного спектру. Далі, якщо оператор $\sum_{a=1}^N W_a$ є оператором взаємодії атому із зовнішнім електричним полем, тоді стає очевидним, що вираз (2.57) дозволяє обчислити поляризованність (статичну) атома.

Конкретно схема є такою. В наших означеннях, на першому етапі розв'язується системи релятивістських рівнянь DFO відносно діраківських хвильових функцій та діагональних параметрів Лагранжа, скажемо $\varepsilon^{7s}, \varepsilon^{6p}, \dots$. На другому етапі розв'язується система рівнянь типу (2.56) (з урахуванням (2.17)):

$$(-i\alpha c\nabla + [V_{Hartree}^{DF}(r_i) + V_{ex}^{DF}(r_i | \theta) + \delta_i U_{Cor}(r_i)] - \varepsilon_i)\psi_i = 0 \quad (2.59)$$

де ε_i, δ_i - два енергетичних параметра.

Саме в цих питаннях наша DFSO схема відрізняється, напр., від схеми Mischebko-Glushkov-Svinarenko, Zaichko et al [5,41,148]. Зрозуміло, що два параметра ε_i, δ_i відповідають кожній орбіталі i реального (тут, правда, $\delta_i = 1$) або штурмівського стану. Орбіталі штурмівського типу мають, зрозуміло [5,61], експоненціальну асимптотику при $r \rightarrow \infty$, яка співпадає з асимптотикою останньої орбіталі реального стану у відповідному базисі. Важливо також відзначити, що методика природньо перехрещується з інтерпретацією в межах методу функцій Гріні (одне з корисних застосувань спектроскопії атомних систем – обчислення нескінченних сум типу (2.57)). В цьому сенсі у кожному разі функції явно врахованих реальних станів представляють редуковане спектральне розкладання для функції Гріна G , при чому остаточно частина убуває як $\exp[-r(-2\varepsilon)^{1/2}]$ при $r \rightarrow \infty$.

Для збіжності методу є важливим те, що абсолютно таку ж саму асимптотику мають всі орбіталі штурмівського доповнення у відповідному базисі. Як й вище, система рівнянь типу (2.59) розв'язується одночасно методом Рунге-Кутта у відповідному блоці РС комплексу “Superatom” [182-185].

Повертаючись до ван дер Ваальсових сталих та дисперсійних коефіцієнтів, слід нагадати про наступне. З урахуванням, напр., (2.12) і того, що провідний член у взаємодії на далеких відстанях активного атому (орбітальний момент L , проекція M) в атомі інертного газу, скажемо, He (у стані $L=0$), стандартний вираз для ван дер Ваальсової константи є:

$$C_6(L, M) = C_{6,0}(L) - \frac{3M^2 - L(L+1)}{(2L-1)(2L+3)} \cdot C_{6,2}(L) \quad , \quad (2.60)$$

де $C_{6,0}(L)$ - ізотропна компонента (взаємодії);

$C_{6,2}(L)$ –компонента, яка, взагалі кажучи, відповідає $P_2(\cos\theta)$ у розкладанні потенціалу взаємодії за поліномами Лежандра.

Дисперсійні коефіцієнти $C_{6,0}(L)$ та $C_{6,2}(L)$ можна визначити через скалярну і тензорну поляризованості $\alpha_0(L; i\omega)$ та $\alpha_2(L; i\omega)$ при уявних частотах, зокрема, у випадку А-He маємо:

$$C_{6,0}(L) = \frac{3}{\pi} \cdot \int_0^{\infty} \alpha_0(L; i\omega) \bar{\alpha}_{He}(i\omega) d\omega \quad (2.61)$$

де $\bar{\alpha}_{He}$ - поляризованість гелію.

Загальне визначення поляризованості:

$$\alpha(L, M; i\omega) = 2 \sum_{\gamma, M_\gamma} \frac{(E_\gamma - E_L) |\langle LM | \hat{z} | L_\gamma M_\gamma \rangle|^2}{(E_\gamma - E_L)^2 + \omega^2} \quad (2.62)$$

де E_γ - енергія збудженого електронного стану $|L_\gamma M_\gamma\rangle$.

2.6. Висновки до розділу II

В даному розділі ми виклали основи нової, послідовної (й, як покажуть результати обчислень, представлені в розділі III, достатньо прецизійної) релятивістської теорії зсуву та уширення спектральних ліній складних активних багатоелектронних атомів в атмосфері буферних газів, який базується на використанні узагальненої кінетичної теорії форми спектральних ліній, узагальненої версії ОТЗ ALVAN, нової версії оптимізованого методу DFSO з послідовним урахуванням в межах релятивістської багато-квазі-частинкової ТЗ одно-, багато- частинкових кореляційних ефектів.

Одночасно запропоновані нові схеми розрахунку ймовірностей (сил осциляторів) радіаційних переходів (з використанням оптимізованих базисів релятивістських орбіталей, оптимізованих у сенсі виконання принципу калібрувальної інваріантності та відповідно послідовного урахування складних багато-квазічастинкових кореляційних ефектів), атомних поляризованостей, ван дер вальсових сталих у відповідному потенціалі взаємодії «важкий активний атом- атом буферного газу».

Принципово важливими елементами підходу є розвиток та реалізація нової схеми обчислення параметрів зсуву та уширення спектральних ліній з використанням оптимізованих базисів DFSO, одночасне урахування релятивістських та кореляційних ефектів та використанням штурмівських доповнень до базису орбіталей з метою як виконання принципу калібрувальної інваріантності, так й коректного урахування обмінно-кореляційних ефектів.

РОЗДІЛ III
РЕЗУЛЬТАТИ ОБЧИСЛЕННЯ ПАРАМЕТРІВ СПЕКТРАЛЬНИХ
ЛІНІЙ АКТИВНИХ АТОМІВ ЛУЖНИХ ТА ІНШИХ ЕЛЕМЕНТІВ В
АТМОСФЕРІ БУФЕРНИХ ІНЕРТНИХ ГАЗІВ

3.1. Вступні зауваження

В даному розділі ми наведемо результати обчислень енергетичних та спектральних параметрів низки важких активних атомів лужних та інших елементів, зокрема, тестові дані обчислення енергій та сил осциляторів електричних дипольних переходів в лужних атомах рубідію та цезію, а також талію, результати обчислення міжатомних потенціалів, локального та зіткнювального зсуву і уширення спектральних ліній НТС лужних атомів рубідію та цезію, а також талію в атмосфері інертних газів (He, Kr, Xe) у широкому інтервалі температур ($T = 200-1000^\circ\text{K}$). Обчислення проведені на основі нового оптимізованого релятивістського підходу до опису параметрів зсуву і уширення спектральних ліній, у тому числі, НТС, в спектрах перелічених вище атомів, який базується на новій калібрувальній-інваріантній версії методу Дірака-Фока-Штурма (ДФШ) з урахуванням кореляційних поправок на основі одно- та довочастинкових кореляційних потенціалів (Гуннарсона-Лундквіста та Глушкова) та релятивістській ТЗ з оптимізованим ДФ наближенням, узагальненій кінетичній теорії форми спектральних ліній та методі обмінної ТЗ і методі ПП. Головними елементами новизни нового підходу є, по-перше використання калібрувальних-інваріантних базисів ДФШ орбіталей з одночасним коректним урахуванням як одно-, так й багаточастинкових кореляційних поправок. Отримані дані по енергіям, силам осциляторів, поляризованостям важких активних атомів, зсуву та уширенню спектральних ліній, у тому числі, НТС, ван дер ваальсовим константам тощо для атомних систем «активний атом-атом інертного газу» докладно порівнюються з наявними експериментальними даними та результатами

альтернативних обчислень як з точки зору точності даних обчислень, так й коректності урахування кореляційних поправок, виконання принципу калібрувальної інваріантності, фізичних особливостей параметрів спектральних ліній.

3.2. Розрахунок одно-електронних енергій, сил осциляторів (дипольних матричних елементів) переходів в активних атомах Rb, Cs, Tl

3.2.1 Тестові обчислення одно-електронних енергій в лужних атомах у вільному стані: Rb, Cs

В таблицях 3.1, 3.2 наведені наші результати розрахунку одно-електронних $ns_{1/2}$, $np_{1/2}$ енергій (іонізації) лужних атомів рубідію Rb та цезію Cs, а також з метою порівняння експериментальні дані та дані альтернативних теоретичних обчислень різноманітними методами, зокрема: одноконфігураційний релятивістський метод ХФ (РХФ=RHF), ТЗ з релятивістським ХФ "0" наближенням з явним урахуванням поправки другого порядку ТЗ (РХФ=RHFc), CC (coupled cluster) методу, PTRHF – багаточастинкова ТЗ з релятивістським хартрі-фоківським (RHF) наближенням; PTDF^{SD} – багаточастинкова ТЗ з дірак-фоківським (DF) нульовим наближенням з урахуванням так званих одно-і двічі збуджених конфігурацій, QDM – узагальнений метод квантового дефекту з урахуванням обмінно-кореляційних ефектів, DFM- метод функціонала густини, MP-REA -метод модельного потенціалу плюс енергетичний підхід, DKS-REA - метод Дірака-Кона-Шема плюс енергетичний підхід (дані з робіт: [37-40]). Аналіз результатів таблиці 3.1 вказує на те, що більшість з даних отриманих методами, в яких враховуються кореляційні поправки дає фізично прийнятні результати. Достатньо висока точність наших даних обумовлюється також коректним урахуванням кореляційних поправок плюс використанням оптимізованих базисів орбіталей.

Таблиця 3.1

Теоретичні та експериментальні (exp.) 1-електронні $ns_{1/2}$, $np_{1/2}$ енергії (cm^{-1}) Rb: теорія – одноконфігураційний релятивістський метод ХФ (РХФ=RHF), ТЗ з релятивістським ХФ “0” наближенням з явним урахуванням поправки другого порядку ТЗ (РХФ=RHFc), coupled cluster метод (CC); PTDF^{SD} – багаточастинкова ТЗ з DF нульовим наближенням, QDM – метод квантового дефекту, DFM – метод функціоналу густини, MP-REA -метод модельного потенціалу плюс енергетичний підхід, DKS-REA - метод Дірака-Кона-Шема плюс енергетичний підхід (дані з робіт: [37-40]) і дані нашої теорії

Rb	5s_{1/2}	6s_{1/2}	7s_{1/2}	8s_{1/2}
RHF	30121	-	-	-
RHFc	33569	-	-	-
CC	33721	13564	-	-
PTDF ^{SD}	33649	13527	7365	4637
QDM	33672	13522	7346	4624
DFM	33684	13539	7372	4639
MP-REA	33684	13548	7368	4640
DKS-REA	33685	13550	7372	4642
Наша теорія	33687	13553	7374	4644
Exp.	33691	13557	7380	4644
Rb	5p_{1/2}	6p_{1/2}	7p_{1/2}	8p_{1/2}
CC	21117	9857	-	-
ТЗДФ ^{SD}	21111	9969	5852	3854
DFM	21110	9970	5854	3854
MP-REA	21114	9975	5854	3855
DKS-REA	21113	9973	5855	3856
Наша теорія	21114	9975	5856	3857
Exp.	21112	9976	5856	3856

Аналіз результатів таблиці 3.2, аналогічно попередньому випадку, демонструє дуже важливе значення кореляційних поправок, оскільки, напр., релятивістський метод Хартрі-Фока без урахування кореляції дає помилку обчислення в середньому більш ніж 10%. Варто нагадати, що як правило, точність обчислення одноелектронних енергій (те ж стосується й енергій рівнів

Таблиця 3.2

Теоретичні та експериментальні значення (в cm^{-1}) одно-електронних $ns_{1/2}$, $np_{1/2}$ енергій (іонізації) Cs: exp. - [78,79,161-163]), теорія – одноконфігураційний релятивістський метод ХФ (РХФ=RHF), ТЗ з релятивістським ХФ “0” наближенням з явним урахуванням поправки другого порядку ТЗ (РХФ=RHFc), coupled cluster метод (CC); PTRHF – багаточастинкова ТЗ з РХФ нульовим наближенням; PTDF^{SD} – багаточастинкова ТЗ з ДФ нульовим наближенням (враховані одно-і двічі збуджені SD конфігурації), MP-REA -метод модельного потенціалу плюс енергетичний підхід, DKS-REA - метод Дірака-Кона-Шема плюс енергетичний підхід ; QDA – узагальнене НКД з урахуванням обмінно-кореляційних поправок, метод DKS (дані з робіт: [37-40]) і наші дані

Cs	6s_{1/2}	7s_{1/2}	8s_{1/2}	9s_{1/2}
RHF	27955	12113	-	-
RHFc	31291	12828	-	-
CC	31443	12876	-	-
PTDF ^{SD}	31262	12801	7060	4479
PTRHF	31305	12765	-	-
QDM	31284	12798	7054	4471
DFM	31388	12832	7069	4480
MP-REA	31395	12868	7076	4488
DKS-REA	31396	12870	7078	4490
Наша теорія	31401	12871	7082	4492
Exp.	31407	12871	7089	4496
Cs	6p_{1/2}	7p_{1/2}	8p_{1/2}	9p_{1/2}
RHF	18791	9222	-	-
RHFc	20187	9624	-	-
CC	20217	9549	-	-
PTDF ^{SD}	20204	9621	5687	3760
QDM	20196	9613	5674	3749
DFM	20212	9624	5688	3762
MP-REA	20218	9633	5689	3767
DKS-REA	20221	9636	5691	3770
Наша теорія	20222	9638	5694	3771
Exp.	20228	9641	5698	3769

в спектрі, енергій іонізації, збудження тощо), рівнів насамперед пов'язана із коректністю вибору відповідного гамільтоніану атомної задачі та максимально більшого урахування кореляційних поправок.

Наприкінці, в таблиці 3.3 представлені результати нашого обчислення одно-електронних енергій ряду рівнів в спектрі атому талію Tl (заряд ядра $Z = 81$). Для порівняння також наведені результати розрахунку в рамках релятивістського методу ХФ (RHF), залежної від часу теорії РХФ (TDRHF), дані обчислення в межах КЕД ТЗ (N-QED), а також прецизійні експериментальні дані (дані з робіт [22,23]). Аналіз наведених результатів, як й у попередніх випадках демонструє високу важливість урахування обмінно-кореляційних ефектів, по-друге, показує, що точність класичних методів типу РХФ, є недостатньою без ретельного обліку обмінно-кореляційних ефектів. Наші результати досить добре узгоджуються з експериментальними, хоча є в деякій мірі менш точними у порівнянні з прецизійним розрахунком в межах КЕД ТЗ.

Таблиця 3.3.

Теоретичні та експериментальні значення (в cm^{-1}) одно-електронних $ns_{1/2}$, $np_{1/2,3/2}$ $nd_{3/2,5/2}$ енергій (іонізації) ^{205}Tl : теорія – одноконфігураційний релятивістський метод ХФ (РХФ=RHF), залежна від часу теорія РХФ (TDRHF), КЕД ТЗ (N-QED) і наші дані.

Стан	RHF	TDRHF	N-QED	Наша теорія	Експ.
7s	-21100	-22952	-22799	-22768	-22786
6p _{1/2}	-43909	-50654	-49295	-49249	-49264
7p _{1/2}	-14282	-15203	-15142	-15081	-15104
6p _{3/2}	-36670	-42704	-41497	-41456	-41471
7p _{3/2}	-13359	-14224	-14135	-14083	-14103
6d _{3/2}	-12218	-13130	-13141	-13132	-13146
6d _{5/2}	-12167	-13042	-13055	-13049	-13064

Далі варто нагадати, що, як добре відомо, точність обчислення енергій рівнів та інших енергетичних характеристик визначається у більшій мірі використанням послідовного та коректного гамільтоніану задачі, ніж якістю відповідних базисів орбіталей. Більш коректним тестом для останніх є очевидно обчислення характеристик, які безпосередньо залежать від визначення електронної густини, тобто якості хвильових функцій. Очевидно, тут, насамперед, мова йде про обчислення ймовірностей радіаційних переходів, сил осциляторів або дипольних матричних елементів (дивись далі).

3.2.2 Тестові обчислення дипольних матричних елементів, сил осциляторів радіаційних переходів в лужних атомах та атому талію у вільному стані: Rb, Cs, Tl

В таблиці 3.4 ми надаємо дані наших обчислень (ат.од.) редукованих дипольних матричних елементів для радіаційних переходів головних серій в спектрах атомів Rb, Cs, а також відповідні наявні експериментальні (Exp.) дані і дані альтернативних теоретичних обчислень, зокрема: метод РХФ=RHF (L-«формула довжини»; V-«формула швидкості»), метод RHF плюс наближення випадкових фаз (RHF-RPA), метод RHF-RPA плюс наближення бракнерівських орбіталей (RHF-RPA-BO), PTDF^{SD} – багаточастинкова ТЗ з DF “0” наближенням (враховані SD конфігурації) by Safronova et al; QDM – узагальнене наближення квантового дефекту з урахуванням обмінно-кореляційних поправок Tkach; PTRHF – багаточастинкова ТЗ з РХФ “0” наближенням Dzuba-Flambaum; MP-REA - метод модельного потенціалу плюс енергетичний підхід, DKS-REA - метод Дірака-Кона-Шема плюс енергетичний підхід (з робіт [37-40]). Дані нашої теорії відповідають обчисленням редукованих дипольних матричних елементів з використанням двох калібрувань фотонного пропатора (Кулона та Фейнмана), тобто на традиційній мові амплітудного підходу – формулам «довжини» та «швидкості».

Таблиця 3.4

Експериментальні дані (Ехр.) і дані теоретичних обчислень редукованих дипольних матричних елементів (ат.од.) для радіаційних переходів в спектрах важких лужних атомів Rb, Cs: метод РХФ=RHF (L-«формула довжини»; V-«формула швидкості»), метод RHF плюс наближення випадкових фаз (RHF-RPA), метод RHF-RPA плюс наближення бракнерівських орбіталей(RHF-RPA-BO),PTDF^{SD} – багаточастинкова ТЗ з DF “0” наближенням Safronova etal; PTRHF – багаточастинкова ТЗ з РХФ “0” наближенням Dzuba-Flambaum; MP-REA – метод модельного потенціалу в межах енергетичного підходу Ternovsky etal; QDM – узагальнене наближення квантового дефекту Tkach etal [37,78,79,96,130, 138,161-163]; наша теорія

Атом	Rb	Rb	Cs	Cs
Перехід	5p _{1/2} -5s _{1/2}	5p _{3/2} -5s _{1/2}	6p _{1/2} -6s _{1/2}	6p _{3/2} -6s _{1/2}
Ехр.	4.231(3)	5.977(4)	4.4890(6)	6.3238(7)
RHF	5.29	6.96	5.28	7.43
	6.08	7.58	5.74	7.87
RHF-RPA	-	-	4.98	7.02
RHF-RPA-BO	3.97	5.80	4.39	6.17
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
DKS-REA	4.232	5.976	4.490	6.324
Наша теорія	4.231	5.975	4.489	6.323
	4.233	5.977	4.491	6.325

Примітка: Rb (5p_{1/2}-5s_{1/2}: 4.23; 5p_{3/2}-5s_{1/2}: 5.97 (КЕД-ТЗ));

Cs (6p_{1/2}-6s_{1/2}: 4.48; 6p_{3/2}-6s_{1/2}: 6.32 (КЕД-ТЗ) [141].

Тобто, звертає на себе увагу безпосередньо виконання принципу калібрувальної інваріантності, дуже мала величина калібрувально-неінваріантного внеску і ефективність урахування основних обмінно-кореляційних поправок. З таблиці 3.4 видно, що розрахунок величин сил осциляторів для резонансного переходу в атомах рубідію та цезію в рамках стандартного методу РХФ дає значення, які істотно відрізняються для випадків використання формул "довжини" і "швидкості". Фактично це є підтвердженням так званої неоптимізованості базису хвильових функцій, які генеруються в методі РХФ, фактично, мова йде про невиконання або точніше скажемо, часткове невиконання принципу калібрувальної інваріантності для відповідних РХФ функцій. Очевидно, що акуратне урахування кореляційних поправок в наближенні випадкових фаз та бракнерівських орбіталей (зазначимо, що два останніх наближення описують кореляційні ефекти протилежних знаків) в методі РХФ покращує узгодження з експериментом. Наш підхід, як видно з таблиці 3.4, дає цілком добре узгодження з експериментом, що фактично є свідченням досить коректного урахування насамперед складних багаточастинкових обмінно-кореляційних ефектів.

Далі в таблиці 3.5 наведені наші дані обчислення сил осциляторів E1 переходів для атому талію ^{205}Tl , експериментальні дані, а також дані обчислень в межах релятивістського методу модельного потенціалу (РМП=RMP, by Czuchaj-Sienkiewicz), багатоконфігураційного наближення Дірака-Фока (DF-CI), кулонівського наближення (КН=QA, by Gallagher- Lurio) [22,23,48,190,196]. Як й вище дані нашої теорії відповідають обчисленням сил осциляторів з використанням двох калібровок фотонного пропагатору (Кулона та Фейнмана), тобто на традиційній мові амплітудного підходу – формул «довжини» та «швидкості». Аналіз даних таблиці 3.5 показує, що за виключенням методу DF-CI, більш прості й в теоретичному плані й в обчислювальному відношенні методи МП та кулонівське наближення дають результати, які не зовсім добре узгоджуються з експериментом. Слід мати на увазі, що різноманітні версії методу МП найкраще працюють саме у випадку лужне-подібних атомів. Атом

талію є з точки зору електронної конфігурації та урахування кореляційних ефектів надскладним. Це пояснює, чому кулонівське наближення, яке досить вдало описує сили осциляторів в лужних атомах, також дає певний збій.

Таблиця 3.5

Сили осциляторів E1 переходів для атому талію ^{205}Tl , експериментальні дані (exp, а також дані обчислень в межах релятивістського методу модельного потенціалу (РМП=RMP), багатоконфігураційного наближення Дірака-Фока (DF-CI), кулонівського наближення (КН=QA).

Переход	Форма Оператора	RMP	RDF-CI	QA	Our data	Exp.
$6p_{1/2}-7s_{1/2}$	Довжина L Швидкість V	0.185	0.135	0.070	0.132 0.134	0.133
$6p_{3/2}-7s_{1/2}$	L V	0.130	0.163	0.100	0.151 0.153	0.151
$6p_{1/2}-8s_{1/2}$	L V	0.0184	0.0188	0.017	0.0181 0.0183	0.0176
$7p_{1/2}-7s_{1/2}$	L V	0.332	0.416	-	0.43 0.44	0.434
$7p_{3/2}-7s_{1/2}$	L V	-	-	-	0.93 0.94	0.942
$6p_{1/2}-6d_{3/2}$	L V	0.22	0.278	0.22	0.28 0.29	-
$6p_{1/2}-6d_{5/2}$	L V	-	-	-	0.34 0.35	-
$6p_{3/2}-7d_{3/2}$	L V	0.0632	0.0742	0.064	0.075 0.076	0.074

Дуже важливий висновок слідує із порівняння значень сил осциляторів, обчислених нами в межах енергетичного підходу з використанням різних калібровок фотонного пропатора, а саме –досить добре виконання принципу

калібрувальної інваріантності, що свідчить про досить повне урахування складних кореляційних ефектів і оптимізованість базису орбіталей для атому Tl.

3.2.3. Розрахунок статичних поляризованостей лужних атомів та атомів інертних газів Na, Rb, Cs в основному стані

У подальшому при обчисленні зсуву та уширення ліній активних атомів за рахунок зіткнень в атмосфері буферних газів нам будуть потрібні значення поляризованостей. Нижче ми наведемо результати обчислення поляризованостей лужних атомів Na (спеціальний тест), Rb, Cs. Шуканий розрахунок одночасно є також важливим тестом якості релятивістських хвильових функцій, які генеруються в нашому методі Дірака-Фока-Штурма із (та без) застосування оптимізаційної процедури та урахуванням кореляційних поправок.

В таблиці 3.6 наведені дані обчислень значення статичної поляризованості атому натрію в основному стані $3s \ ^2S$, визначене експериментально, а також обчислене на основі низки ab initio та напівемпіричних методів [35-39,147].

Аналіз наведених даних для натрію показує, що напівемпіричні методи, зокрема, метод підсумовування сил осциляторів, кулонівське наближення, метод квантового дефекту, метод емпіричного модельного потенціалу та інші [36-38], дають значення поляризованоості натрію в основному стані з точністю до 10%. Неемпіричні методи типу варіаційної ТЗ, методу Дірака-Кона-Шема, одноконфігураціонного методу ХФ, методу розкладів по Z^{-1} , та інші, забезпечують точність визначення параметру значно гірше від 1% до 35% (ХФ). Отримані нами дані з виконанням оптимізації базису релятивістських орбіталей та максимально коректним урахуванням кореляційних поправок та відповідне без цих ефектів мають відносну точність відповідно $\sim 1\%$ та $\sim 18\%$. Тобто, у другому випадку без урахування кореляцій дані поступають у точності напівемпіричним методам. Крім того, дуже важливим є розширення базису

орбіталей за рахунок включення так званих штурмівських орбіталей. Саме методи, які їх використовують, мають найбільшу точність обчислення такої складної характеристики як поляризованість (дивись дані, отримані методами Дірака-Кона-Шема та в меншій мірі методом штурмівських орбіталей SCF ХФ).

Таблиця 3.6

Значення статичної поляризованості Na 3s ²S (в атомних од.): експериментальні (Ехр.) та теоретичні дані- -варіаційна ТЗ, одноконфігураційний метод ХФ, метод розкладань по Z^{-1} , метод кінцевих збурень, метод штурмівських орбіталей SCF ХФ; метод підсумовування сил осциляторів, кулонівське наближення, метод квантового дефекту, метод модельного потенціалу, метод Дірака-Кона-Шема, та наші дані в двох варіантах (без оптимізації і повного урахування кореляцій і з оптимізацією та урахуванням кореляцій)

Метод	Атомні од.
Експеримент	158.5 159.2±3.4 163.01±0.56
варіаційна ТВ,	182.0
одноконфігураційний метод ХФ,	213.0
метод розкладань по Z^{-1} ,	179.9
метод кінцевих збурень,	162.4
метод штурмівських орбіталей SCF ХФ;	173.3
метод підсумовування сил осциляторів,	161.2
кулонівське наближення,	160.0 162.0
метод квантового дефекту	162.0 164.9
метод модельного потенціалу,	150.5
метод Дірака-Кона-Шема	170.5
метод Дірака-Кона-Шема (з урахуванням кореляцій)	159.4
метод Дірака-Фока-Штурма	188.4
метод Дірака-Фока-Штурма (з оптимізацією та урахуванням кореляцій)	161.3

Зазначимо також, що наші дані досить добре корелюють з даними методу Дірака-Кона-Шема [147], отриманими Mischenko-Glushkov-Svinarenko et al.

У таблиці 3.7. наведені експериментальні дані та результати розрахунку значень статичних поляризованостей атомів гелію, криптону, ксенону, рубідію і цезію (1S , 1S , 1S , $5s^2S$, $6s^2S$) в основному стані на основі нашої нової релятивістської версії методу Дірака-Фока-Штурма (DFS), а також методу Дірака-Кона-Шема (DKS) із штурмівськими доданками [без оптимізації і обліку кореляцій і з оптимізацією (DKS-opt.) та урахуванням кореляцій], кулонівського наближення, варіаційної техніки Девідсона та методу квантового дефекту, а також залежної від часу теорії ФН с кореляційними ФГ (TDDFT – B3LYP [Becke-Lee-Yang-Parr]; TDDFT – SVWN [Slater-Vosko-Wilk-Nusair]), ; T3DF^{SD} – багаточастинкова ТЗ з ДФ нульовим наближенням (враховані одно-і двічі збуджені SD конфігурації) [35-39,147,148,152, 153]. Зазначимо, що, як й у попередньому випадку, методи, що використовують штурмівські доданки очевидно є досить ефективними, у порівнянні із інш. Як показують наші дані, урахування багаточастинкових кореляційних ефектів та оптимізація базису орбіталей є критично важливими для отримання прийнятної точності опису.

Таблиця 3.7

Значення статичних поляризованостей He (1S), Kr (1S), Xe (1S), Rb ($5s^2S$), Cs($6s^2S$) в основному стані (в атомних од.)

	He (1S)	Ne (1S)	Ar (1S)	Kr (1S)	Xe (1S)	Rb ($5s^2S$)	Cs ($6s^2S$)
Експеримент	1.383 (~1%)	2.67 (~1%)	11.07 (~1%)	16.74 (~1%)	27.06 (~1%)	320(8) 319.9±6.1	403.6(8) 402.2±8.1
Coulomb Approximation	-	-	-	-	-	314	394
Hartree-Fock	1.00	1.97	10.1	-	-	314	394
T3-Hartree-Fock	1.32	2.38	10.8	16.5	27.0	-	-
variational technique of Davison+quantum defect		-	-	-	-	350.4	446.5
TDDFT – SVWN [152]	1.66	1.51	12.0	-	-	-	-
TDDFT – B3LYP [152]	3.05	2.88	11.7	-	-	-	-
T3DF ^{SD} [39]	-	-	-	-	-	318.6 316.4	399.9 401.5
DKS [147]	1.52	-	-	-	-	355	448
DKS (opt) [147]	1.39	-	-	-	-	324	408
Our theory (optimized Dirac-Fock-Sturm)	1.37	2.64	11.0	16.6	26.9	318.9	401.5

Прим. : TDDFT – залежна від часу теорія функціоналу густини с кореляційними ФГ (B3LYP-Becke-Lee-Yang-Parr; SVWN- Slater-Vosko-Wilk-Nusair) [152];

3.3. Результати обчислення ван-дер-ваальсових сталих, параметрів зсуву спектральних ліній надтонких переходів для атомів Rb, Cs в атмосфері буферного газу He, Kr

В даному підрозділі ми наведемо результати обчислення ван-дер-ваальсових сталих, параметрів зсуву спектральних ліній надтонких переходів для атомів Rb, Cs в атмосфері буферних газів He, Kr. У таблиці 3.8 наведені дані обчислень ван-дер-ваальсових сталих в потенціалі взаємодії лужних атомів Na, Rb, Cs з атомами інертних газів He, Kr, Xe: експериментальні дані, а також дані обчислень на основі нашого релятивістського DFSO методу, а також альтернативні дані DKS теорії Mischenko-Glushkov-Svinarenko et al [147,148]. Слід зазначити, що експериментальні дані насправді наведені в літературі з помилкою порядку 10%, тобто їх слід використовувати тільки як деякі можливі значення. У цьому сенсі проведенні обчислення мають досить важливе значення. Більш того, виконані обчислення показали важливість акуратного урахування кореляційних поправок.

Таблиця 3.8

Ван дер ваальсові сталі (в атомних од.) в потенціалі взаємодії лужних атомів Rb, Cs з атомами інертних газів He, Kr, Xe,.

Пара атомів	Метод DKS [147,148]	Наша DFSO теорія	Exp. (5%)
Rb-He	42	38	41
Rb –Kr	484	476	470
Rb –Xe	-	744	740
Cs-He	52	48	50
Cs-Kr	582	568	570
Cs-Xe	-	888	890

Далі наведемо результати обчислення міжатомних потенціалів, локального та зіткнувального зсуву спектральних ліній НТС для атомів Rb, Cs в атмосфері буферного газів He, Kr. В таблиці 3.9 та 3.10 для ілюстрації наведені наші дані обчислень міжатомного потенціалу $U(R)$ та значень локального зсуву $\delta\omega(R)$ (значення наводяться в атомних од.) спектральної ліній НТС атому рубідію в атмосфері гелію для різних значень між'ядерної відстані. Для порівняння також наведені аналогічні дані обчислень методом ТЗ Батигіна з обчисленням хвильових функцій рубідію методом ХФ, гелію в межах наближень: наближення ефективного заряду (Z -наближення), апроксимації (L -наближення), Clementi-Rothaan (C -наближення), а також дані ТЗ з використанням методу DKS (см.[92,147-149]).

Таблиця 3.9

Значення міжатомного потенціалу $U(R) \cdot 10^5$ для атомної пари Rb-He

Пара	Rb-He	Rb-He	Rb-He	Rb-He
R	$U(R)$ [92] Метод ХФ z-наближення (He)	$U(R)$ [92] Метод ХФ L-набл. (He)	$U(R)$ [147] Метод ДКШ	$U(R)$ Наші дані
7	385	886	928	936
8	140	358	401	409
9	67.2	165	196	201
10	30.6	70.7	98.5	103
11	8.0	24.5	36.4	37
12	2.9	9.1	11.8	12.5
13	-	-	-	5.0
14	-	-	-	1.9
15	-	-	-	0.4

Таблиця 3.10

Локальний зсув $\delta\omega(R)$ для атомних пар Rb-He (див. текст)

R	z-набл.[92]	L-набл.[92]	C-набл. [92]	DKS [149]	Ця робота
7	2490	4880	4410	4914	5013
8	949	2560	2950	2589	2658
9	623	1510	1340	1542	1604
10	371	796	711	827	839
11	137	333	294	358	366
12	56.4	141	124	159	164
13	20.0	56.6	49.2	67.3	69.5

В таблиці 3.11 наведені результати наших обчислень значень зсуву f_p (10^{-9} 1/Top) за рахунок зіткнень для системи Rb-He в інтервалі температур 223-823°K: Експериментальні дані є для $T = 323^\circ\text{K}$. Для порівняння також представлені результати інших теорій, зокрема: [92] - нерелятивістська теорія Батигіна та ін. з обчисленням хвильових функцій рубідію методом ХФ, гелію в межах наближень: наближення ефективного заряду (Z-наближення), апроксимації Levdine (L-наближення), Clementi-Rothaan (C-наближення); [148] –теорія з використанням метода ДКШ (див. [92,148,201,203]). Як показує аналіз наведених в таблиці 3.11 даних щодо значень зсуву f_p за рахунок зіткнень для атомної пари Rb-He, принципово важливе значення для прийнятної точності має використання якісних базисів хвильових функцій.

Неважко зрозуміти, що використання обчислень ХФ функцій та досить наближених функцій типу Slater, Levdine, Clementi-Rothaano чевидно приводить до не дуже високої точності обчислення зсуву ліній НТС. Значно кращі дані отримані при використанні досить точних функцій, що генеруються в методах Дірака-Кона-Шема, і насамперед в нашій релятивістській теорії. Принаймні, вже на цьому етапі є цілком можливим оцінити величини зсувів ліній НТС на рівні, що відповідає експериментальним погрішностям та чисельним додаткам.

Таблиця 3.11

Значення зсуву f_p (10^{-9} 1/Top) за рахунок зіткнень для системи Rb-He в інтервалі температур 223-823°K: Експериментальні дані є для $T = 323^\circ\text{K}$. Для порівняння також представлені результати інших теорій, зокрема: [92] - нерелятивістська теорія Батигіна та ін. з обчисленням хвильових функцій рубідію методом ХФ, гелію в межах наближень: наближення ефективного заряду (Z-наближення), апроксимації Levdine (L-наближення), Clementi-Rothaan (C-наближення); [148] –теорія з використанням методу DKS (див. [92,148,201,203]).

Пара	Rb-He	Rb-He	Rb-He	Rb-He	Rb-He	Rb-He
T, K	Експ.	Z-набл.	L-набл.	C-набл.	ДКШ	Ця робота
		[92]	[92]	[92]	[148]	[203]
223	-	67	81	79	113	116
323	105	56	75	73	101	103
423	-	48	64	62	89	91
523	-	43	56	55	80	83
623	-	38	50	50	73	75
723	-	36	47	47	71	73
823	-	-	-	-	-	71

Аналогічно в таблиці 3.12 наведені результати наших обчислень значень зсуву f_p (10^{-9} 1/Top) за рахунок зіткнень для іншої атомної пари Cs-He також в інтервалі температур 223-823°: Експеримент відповідає $T = 323^\circ\text{K}$. Аналогічно попередньому випадку для порівняння також представлені результати інших теорій, зокрема: [92] - нерелятивістська теорія Батигіна та інш. з обчисленням хвильових функцій рубідію методом ХФ, гелію в межах наближень: наближення ефективного заряду (Z-наближення), апроксимації Levdine (L-наближення), Clementi-Rothaan (C-наближення); [148] –теорія з використанням методу ДКШ (див. [92,148,203]). Висновки стосовно наведених даних в повній мірі співпадають з висновками щодо пари Rb-He

Таблиця 3.12

Значення зсуву f_p (10^{-9} 1/Тор) за рахунок зіткнень для системи Cs-He в інтервалі температур 223-823°: Експериментальні дані є для $T = 323^\circ\text{K}$. Для порівняння також представлені результати інших теорій, зокрема: [92] - нерелятивістська теорія Батигіна та ін. з обчисленням хвильових функцій рубідію методом ХФ, гелію в межах наближень: наближення ефективного заряду (Z-наближення), апроксимації Levdine (L-наближення), Clementi-Rothaan (С-наближення); [148] –теорія з використанням метода ДКШ (див. [92,148,201,203]).

Пара	Cs-He	Cs-He	Cs-He	Cs-He	ДКШ	Ця робота
T, K	Експ.	Z-набл. [92]	L-набл. [92]	С-набл. [92]	ДКШ [148]	Ця робота [203]
223	-	142	169	164	178	175
323	135	109	129	126	137	136
423	-	96	114	111	123	122
523	-	85	103	100	112	110
623	-	78	96	94	105	103
723	-	-	-	-	-	96
823	-	-	-	-	-	91

Наприкінці, представляє значний інтерес оцінка значень зсуву f_p (10^{-9} 1/Тор) за рахунок зіткнень також для атомних пар системи Rb-Kr та Cs-Kr. Наші обчислення дали наступні результати (відповідно): $-370 \cdot 10^{-9}$ 1/Тор (для пари Rb-Kr) та $-478 \cdot 10^{-9}$ 1/Тор (для пари Cs-Kr). Нажаль, ні в роботах Batygin et al [91-93], ні в інших роботах, зокрема, Mischenko-Glushkov-Svinarenko et al [147-151] дані по зсувам за рахунок зіткнень для цих систем не наводилися. Підсумовуючи всі дані, можна зробити висновок, що розроблений нами новий релятивістський підхід до опису параметрів спектральних ліній НТС важких атомів в атмосфері буферних інертних газів є достатньо ефективним і може використовуватися при дослідженні більш складних 2-атомних систем, що робиться далі для пари «талій- атом інертного газу».

3.4. Результати обчислення ван-дер-ваальсових сталих, параметрів зсуву спектральних ліній надтонкого переходу для атому Тl в атмосфері буферних газів He, Ne, Ar, Kr, Xe

В даному підрозділі ми наведемо результати застосування викладеного в розділі II нового релятивістського підходу до обчислення ван-дер-ваальсових сталих, параметрів зсуву та уширення спектральних ліній надтонкого переходу для атому Тl в атмосфері буферних газів He, Ne, Ar, Kr, Xe. Слід особливо зазначити, що на відміну від лужних атомів, де є один валентний s електрон, електронна конфігурація атому талію є значно складнішою, оскільки він містить р-електрони над остовом заповнених оболонок. Рисунок 3.1 ілюструє діаграму енергетичних рівнів атому ^{205}Tl із надтонкої структури (у МГц); лінія В1 ($6P_{3/2} \rightarrow 7S_{1/2}$) – $F=1-F'=0$, 560148751(30); В2 – $F=2-F'=0$, 560160514(30); В3 – $F=1-F'=1$, 560161045(30) (згідно даних [155]).

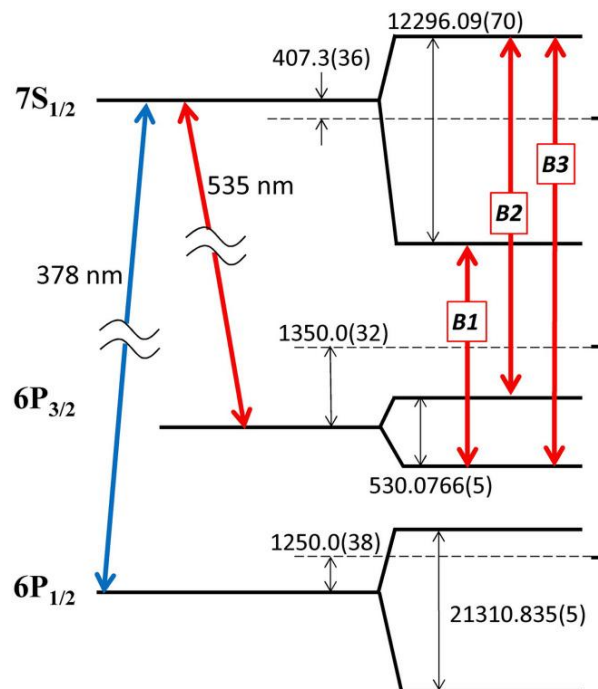


Рисунок 3.1 – Діаграма енергетичних рівнів атому ^{205}Tl із надтонкої структури (у МГц); лінія В1 ($6P_{3/2} \rightarrow 7S_{1/2}$) – $F=1-F'=0$, 560148751(30); В2 – $F=2-F'=0$, 560160514(30); В3 – $F=1-F'=1$, 560161045(30) (згідно даних [155]).

Почнемо обговорення результатів з аналізу обчислень ван дер ваальсових сталих C_6 для атомних пар: Tl - He, Ne, Ar, Kr, Xe. В таблиці 3.13 наведені дані обчислень ван-дер-ваальсових сталих у потенціалі взаємодії атомів Tl - He, Ne, Ar, Kr, Xe: експериментальні дані, а також дані обчислень на основі нашого релятивістського методу ДФШ, плюс дані альтернативних обчислень методом Дірака-Кона-Шема, метода Батигіна та ін. на основі апроксимаційних формул (1.24)-(1.26), ХФ оцінки Пенкіна та інш. (див. [87-93,204,208,209]). Як неважко побачити, прості апроксимаційні моделі дають не надто прийнятні з точки зору точності результати для сталої C_6 .

Таблиця 3.13

Константи ван дер Ваальса (атомні од.)

	Tl – He	Tl – Ne	Tl – Ar	Tl- Kr	Tl- Xe
C_6 (експ.)	-	-	100	150	260
C_6^I (1.24)	17.5	33.1	129	180	291
C_6^{II} (1.25)	20.5	41.48	148	212	318
C_6^{III} (1.26)	20.3	35.4	133	193	296
C_6 [87]	6.6	11.7	48	71	111
ТЗ-ДКШ	12.1	-	-	157	268
Наша теорія	12.0	27.6	105	156	264

Далі наведемо результати обчислення міжатомних потенціалів, локального та зіткнувального зсуву спектральних ліній НТС для атому талію в атмосфері буферних газів He, Kr, Xe. В таблиці 3.14 та 3.15 для ілюстрації наведені наші дані обчислень міжатомного потенціалу $U(R)$ та значень локального зсуву $\delta\omega(R)$ (значення наводяться в атомних од.) спектральної ліній НТС атому талію в атмосфері гелію для різних значень між'ядерної відстані. Для порівняння також наведені аналогічні дані обчислень Vatygin et al методом ТЗ з розрахунком хвильових функцій талія методом неоптимізованого

одноконфігураційного методу Дірака-Фока, а також методом ТЗ з обчисленням хвильових функцій DKS методом Mischenko et al (див. [93,149, 204,208,209]).

Таблиця 3.14

Потенціал міжатомної взаємодії $U(R) \cdot 10^3$ (у атомних од.) для атомної пари TI – He: дані обчислень Vatygin et al методом ТЗ з розрахунком хвильових функцій талія методом неоптимізованого одноконфігураційного методу Дірака-Фока [93], ТЗ з обчисленням хвильових функцій DKS методом Mischenko et al [149] та дані наших обчислень

Пара	TI – He	TI – He	TI – He
R	$U(R)$ [93]	$U(R)$ [149]	$U(R)$ Ця робота
5	7.6	6.93	6.74
6	2.0	1.76	1.72
7	0.44	0.38	0.35
8	0.099	0.085	0.081
9	0.024	0.020	0.017
10	-0.076	-0.067	-0.065
11	-0.010	-0.008	-0.007
12	—	—	-0.005
13	—	—	-0.004

Далі в таблицях 3.16 та 3.17 ми наводимо результати наших обчислень міжатомного потенціалу $U(R)$ та значень локального зсуву $\delta\omega(R)$ (значення наводяться в атомних од.) спектральної лінії НТС атому талію в атмосфері інертних газів криптону та ксенону відповідно для різних значень між'ядерної відстані. Всі обчислення виконані на основі релятивістського підходу, викладеного у розділі II. Відзначимо, що в якості хвильових функцій були використані релятивістські орбіталі, згенеровані в межах оптимізованого методу Дірака-Фока DFSSO.

Таблиця 3.15

Локальний зсув $\delta\omega(R) \cdot 10^2$ (в атомних од.) для атомної пари Tl – He:
 Потенціал міжатомної взаємодії $U(R) \cdot 10^3$ (в атомних од.) для атомної пари Tl – He: дані обчислень Vatygin et al методом ТЗ з розрахунком хвильових функцій талія методом неоптимізованого одноконфігураційного метода Дірака-Фока [93], ТЗ з обчисленням хвильових функцій DKS методом Mischenko et al [149] та дані наших обчислень

Пара	Tl – He	Tl – He	Tl – He
R	$\delta\omega(R)$ [93]	$\delta\omega(R)$ [149]	$\delta\omega(R)$ Ця робота
5	4.22	3,92	3,85
6	1.34	1,21	1,18
7	0.329	0.27	0.24
8	0.0788	0.070	0.068
9	0.0032	0.0025	0.0024
10	-0.0145	-0.0131	-0.0128
11	-0.0133	-0.0119	-0.0116
12	-0.0115	-0.0102	-0.0100
13	-0.0071	-0.0063	-0.0061

Таблиця 3.16

Потенціал міжатомної взаємодії $U(R) \cdot 10^3$ (в атомних од.) для атомних пар Tl- Kr, Tl- Хе (дані наших обчислень)

R	Tl-Kr	Tl-Хе
5	12.99	18.01
6	5.97	5.76
7	1.68	1.99
8	0.45	0.61
9	0.05	0.01
10	-0.04	-0.09
11	-0.05	-0.10

Таблиця 3.17

Локальний зсув $\delta\omega(R) \cdot 10^2$ (в атомних од.) для атомних пар Tl- Kr, Tl- Xe (дані наших обчислень)

R	Tl-Kr	Tl-Xe
5	-14.02	-18,66
6	-2.83	-8.08
7	-1.41	-2.63
8	-0.65	-1.49
9	-0.46	-0.72
10	-0.34	-0.45
11	-0.23	- 0.35

Далі в таблицях 3.18 та 3.19 наведені результати наших обчислень (Th3) значень зсуву f_p (в одиницях Гц/Тор) за рахунок зіткнень для атомних пар Tl – He, Kr, Xe для температури $T=700^\circ\text{K}$ (таблиця 3.18) та пар Tl–He, Ne, Ar, Kr, Xe в інтервалі температур $700\text{-}1000^\circ$ (таблиця 3.19). Експериментальні дані є для $T = 700\text{K}$ (Chorou-Scheps-Galagher, Virginia group [153,154]). Для порівняння також представлені результати інших теорій, зокрема, методом ТЗ Батигіна (Th1) з обчисленням хвильових функцій талію методом неоптимізованого одноконфігураційного метода Дірака-Фока, а також методом Дірака-Кона-Шема Міщенко та ін. (Th2) (див. [93,149, 204,208,209]). Як показує аналіз наведених в таблиці 3.17 даних щодо значень зсуву f_p за рахунок зіткнень для пар Tl–He, Kr, Xe принципово важливе значення для прийнятної точності має використання коректної версії обчислення хвильових функцій атомів. Очевидно, що використання не зовсім точних функцій при інших факторах призводить до не зовсім прийнятних з точки зору точності результатів. Значно кращі дані отримані при використанні функцій, що генеруються в методах DKS, і насамперед в нашій релятивістській теорії. Відзначимо, що ми вперше передбачили відповідні значення зсуву f_p НТС лінії талію для пар Tl–Ne, Ar, для яких будь-які експериментальні або теоретичні дані є відсутніми.

Таблиця 3.18

Зсув спектральних ліній НТС f_p (в Гц/Тор) за рахунок зіткнень для атомних пар Tl-He, Ne, Ar, Kr, Xe для температури $T=700^\circ\text{K}$: Експериментальні (Exp) дані - Chorou-Scheps-Galagher; Теорія – (Th1) теорія Батигіна-Соколова з обчисленням атомних хвильових функцій методом неоптимізованого 1-конфігураційного метода ДФ, (Th2), теорія Mischenko et al з обчисленням хвильових функцій DKS методом та (Th3) результати наших обчислень (див. [93,149, 153, 154, 204,208,209]).

Атомна пара	Якісна оцінка	Th1:	Th2:	Th3:	Exp.
Tl-He	-	155.0	137.2	133,1	130 ± 30
Tl-Kr	-	-850.0	-504	-488	-490 ± 20
Tl-Xe	-5500	-1420.0	-1052	-1024	-1000 ± 80

Таблиця 3.19

Теоретичні значення зсуву спектральних ліній НТС f_p (в Гц/Тор) за рахунок зіткнень для атомних пар Tl-He, Ne, Ar, Kr, Xe в інтервалі температур 700-1000°: Th1 - теорія Батигіна-Соколова з обчисленням атомних хвильових функцій методом неоптимізованого 1-конфігураційного метода ДФ; Th2 - теорія Mischenko et al з обчисленням хвильових функцій DKS методом; Th3 – дані нашої теорії

Пара	Tl-He Th1	Tl-He Th2	Tl-He Th3	Tl-Ne Th3	Tl-Ar Th3	Tl-Kr Th3	Tl-Xe Th3
700	155	137,2	133,1	-152	-286	-488	-1024
750	153.0	135,3	133,4	-142	-268	-449	-945
800	151	134,1	130,2	-136	-256	-411	-884
850	149	133,3	129,1	-131	-243	-382	-831
900	147.5	131,4	128,0	-125	-231	-355	-786
950	146	129,1	126,3	-118	-218	-324	-744
1000	143	126,2	123,4	-112	-206	-303	-708

Принаймні, вже на цьому етапі є цілком можливим оцінити величини зсувів ліній НТС на рівні, що відповідає експериментальним погрішностям та чисельним додаткам. Далі в таблиці 3.20 наведені результати наших обчислень (Th3) адіабатичного уширення спектральних ліній НТС Γ_a/p (в Гц/Тор) за рахунок зіткнень для атомних пар Tl–He, Tl–Kr, Tl–Xe в інтервалі температур 700-1000°K. Для порівняння також представлені результати інших теорій, зокрема, теорії Батигіна (Th1) з обчисленням хвильових функцій талія методом неоптимізованого одноконфігураційного метода Дірака-Фока, а також теорія Mischenko et al з обчисленням хвильових функцій DKS методом (Th2) (див. [93,149, 204,208,209]).

Таблиця 3.20

Теоретичні значення адіабатичного уширення спектральних ліній НТС Γ_a/p (в Гц/Тор) за рахунок зіткнень для атомних пар Tl–He, Tl–Kr, Tl–Xe в інтервалі температур 700-1000°K: Th1 - теорія Батигіна-Соколова з обчисленням атомних хвильових функцій методом неоптимізованого 1-конфігураційного метода ДФ; Th2 -теорія Міщенко та ін. з використанням методу Дірака-Кона-Шема; Th3 - результати наших обчислень (див. текст)

T, K	Tl – He Th1	Tl – He Th2	Tl – He Th3	Tl- Ne Th3	Tl- Ar Th3	Tl- Kr Th3	Tl- Xe Th3
700	2.83	2.51	2.49	3.25	4.52	6.79	17.27
800	2.86	2.54	2.52	3.28	4.02	5.88	14.58
900	2.90	2.58	2.56	3.33	3.88	5.24	12.87
1000	2.89	2.56	2.53	3.31	3.82	5.22	11.48

Також відзначимо, що ми вперше передбачили відповідні значення адіабатичного уширення спектральних ліній НТС Γ_a/p талія для атомних пар Tl–Ne, Ar, для яких будь-які експериментальні або теоретичні дані є відсутніми. Аналізуючи дані таблиць 3.19 та 3.20 представляє значний інтерес оцінка відношення величин адіабатичного уширення до зсуву за рахунок зіткнень

$(\Gamma_{\alpha/p})/f_p$. Як згадувалося ще в роботі [93] (дивись також відому монографію Собельмана [3], а також [148,201]) у стандартній теорії зсуву та уширення атомних спектральних ліній, напр., таких що відповідають звичайним електричним дипольним переходам, добре відоме так зване співвідношення Фолі, коли величина уширення практично одного порядку з величиною зсуву. Неважко оцінити, що в нашому випадку відповідне співвідношення є таким: $(\Gamma_{\alpha/p})/f_p \sim 1/53$ для атомної пари Tl – He, $(\Gamma_{\alpha/p})/f_p \sim 1/47$ для пари Tl – Ne, $(\Gamma_{\alpha/p})/f_p \sim 1/63$ для пари Tl – Ar, $(\Gamma_{\alpha/p})/f_p \sim 1/72$ для пари Tl – Kr, $(\Gamma_{\alpha/p})/f_p \sim 1/59$ для пара Tl- Xe. До речі, аналогічні оцінки в [93] є $1/50$ для пар Tl – He, Tl – Kr та $1/100$ для Tl- Xe. Тобто, наші нові дані принаймні якісно корелюють з останніми оцінками. Насправді, подібна ситуація свідчить про суттєве порушення добре відомих та, в принципі, як правило, непорушних в сучасній атомній спектроскопії для звичайних спектральних ліній оптичних співвідношень. В сенсі сказаного дуже цікаво навести дані щодо співвідношення Фолі $(\Gamma_{\alpha/p})/f_p$ у випадку зсуву та уширення лінії таллія 535 нм (перехід $7^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$; дивись рис.3.1) в оптичній частині спектру для атома Tl в атмосфері буферних газів He, Ne, Ar, Kr, Xe, а саме відповідно: +0.1, -0.23, -0.29, -0.35, -0.39 згідно даних Cheron et al. [154].

3.5. Заключні зауваження

Таким чином, в даному розділі приведені результати обчислень енергетичних та спектральних параметрів низки важких активних атомів лужних та інших елементів, зокрема, дані обчислення енергій та сил осциляторів електричних дипольних переходів в лужних атомах рубідію та цезію, талію (1-електронні $ns_{1/2}$, $np_{1/2}$ енергії Rb, Cs, $ns_{1/2}$, $np_{1/2,3,2}$ $nd_{3/2,5/2}$ енергії ^{205}Tl ; значення редукованих матричних елементів та сил осциляторів переходів $np_{1/2,3/2}-ns_{1/2}$: $bp_{1/2,3/2}-ns_{1/2}bp_{1/2,3/2}-nd_{3/2,5/2}$, $n=5-8$), поляризованостей лужних та інших атомів (He (1S), Ne (1S), Ar (1S), Kr (1S), Xe (1S), Rb ($5s^2S$), Cs($6s^2S$)), на кінець результати обчислення міжатомних потенціалів,

локального та за рахунок зіткнень зсуву і адіабатичного уширення спектральних ліній НТС лужних атомів рубідія, цезія, талія в атмосфері інертних газів (He, Ne, Ar, Kr, Xe) у широкому інтервалі температур ($T = 200\text{--}1000^\circ\text{K}$). Значна частина спектральних даних отримана вперше, зокрема, вперше передбачені відповідні значення зсуву та адіабатичного уширення за рахунок зіткнень спектральних ліній НТС Γ_a/p талія для атомних пар Tl–Ne, Ar, а також пар Rb,Cs–Kr, для яких відсутні будь-які теоретичні та експериментальні дані. В якості методу обчислень використаний розроблений нами новий оптимізований релятивістський підхід, який базується на новій калібрувальній-інваріантній версії методу Дірака-Фока-Штурма (ДФШ) з урахуванням кореляційних поправок на основі одно-та дво-частинкових кореляційних потенціалів, релятивістській ТЗ з оптимізованим ДФ наближенням, узагальненій кінетичній теорії форми спектральних ліній та методі обмінної ТЗ.

Проведені обчислення, а також порівняння теоретичних даних з наявними експериментальними результатами підтвердили ефективність та достатньо високу прецизійність нового, важно відзначити, неемпіричного релятивістського підходу в спектроскопії зіткнень важких атомів в атмосфері буферних інертних газів, обчисленнях сил осциляторів, атомних поляризованостей, ван дер Ваальсових констант і т.і., що, таким чином, забезпечує його високу перспективність в дослідженні спектральних властивостей особливо тих атомних систем, про які на сьогодні немає ніяких ні теоретичних ні експериментальних даних, але багаточисленні додатки у різних галузях атомної оптики та спектроскопії, астрофізики, фізики плазми та лазерів, квантової електроніки тощо суттєво потребують шукані данні.

ВИСНОВКИ

Основні результати роботи полягають у наступному:

1. Розвинута нова, прецизійна релятивістська теорія опису зсуву та уширення за рахунок зіткнень спектральних ліній надтонкої структури важких складних, багатоелектронних атомів (лужні елементи, талій) в атмосфері інертних буферних газів (гелій, неон, аргон, криптон, ксенон), в основі якої лежить використання узагальненої кінетичної теорії форми спектральних ліній, узагальненої версії обмінної ТЗ, нової версії оптимізованого методу DFSO з послідовним урахуванням в межах релятивістської багатоквазічастинкової ТЗ одно- та багато-частинкових обмінно-кореляційних ефектів, зокрема, за рахунок використання одно- та дво-частинкових кореляційних потенціалів.
2. Розвинута нова процедура обчислення (сил осциляторів) радіаційних переходів в межах релятивістського енергетичного формалізму Glushkov-Ivanov (S-матричний формалізм Gell-Mann and Low) з використанням ефективних DF базисів релятивістських орбіталей, оптимізованих у сенсі виконання принципу калібрувальної інваріантності за рахунок строгої реалізації принципу мінімізації калібрувально-неінваріантних внесків до радіаційної ширини атомних рівнів, послідовного урахування складних багато-квазі-частинкових обмінно-кореляційних ефектів, зокрема, поляризаційної взаємодії зовнішніх квазічастинок з фотонним вакуумом через поляризований атомний остов.
3. Розвинута нова прецизійна схема обчислення атомних поляризованостей, ван дер вальсових сталей у відповідному потенціалі взаємодії «важкий активний атом- атом буферного газу» з використанням оптимізованих базисів DFSO, одночасним урахуванням релятивістських, складних одно-та багатоквазічастинкових обмінно-кореляційних ефектів, використанням штурмівських доповнень до базису орбіталей (новий метод DFS) з метою виконання принципу калібрувальної інваріантності, акуратного урахування

- станів континуума та відповідно ефективного обчислення сум другого порядку ТЗ.
4. На основі нової версії енергетичного формалізму з використанням ефективного базису DF релятивістських орбіталей проведені прецизійні обчислення енергій та сил осциляторів електричних дипольних переходів в лужних атомах рубідію та цезію, талію (1-електронні $ns_{1/2}$, $np_{1/2}$ енергії Rb, Cs, $ns_{1/2}$, $np_{1/2,3,2}$ $nd_{3/2,5/2}$ енергії ^{205}Tl ; значення редукованих матричних елементів та сил осциляторів переходів $np_{1/2,3/2}-ns_{1/2}$: $bp_{1/2,3/2}-ns_{1/2}bp_{1/2,3/2}-nd_{3/2,5/2}$, $n=5-8$), причому частина спектральних даних отримана вперше, і показано, що для отримання спектроскопічної точності принципово важливим є достатньо повне урахування складних одно-та багатоквазічастинкових обмінно-кореляційних ефектів, оптимізація базису орбіталей, добре виконання принципу калібрувальної інваріантності при розрахунках радіаційних амплітуд, причому величина калібрувально неінваріантних внесків до радіаційних ширин Rb, Cs, Tl не перевищує 1%.
 5. На основі нового підходу проведені релятивістські обчислення поляризованостей лужних та інших атомів (He (1S), Ne (1S), Ar (1S), Kr (1S), Xe (1S), Rb ($5s^2S$), Cs($6s^2S$)), та ван дер Ваальсових констант для атомних пар: Rb, Cs, Tl - He, Ne, Ar, Kr, Xe і показано, що отримані спектральні дані знаходяться переважно у доброму узгодженні з надійними експериментальними даними та переважають дані альтернативних теорій типу HF, RHF, стандартний DF, DFT завдяки коректному урахуванню кореляційних ефектів, використанню оптимізованих базисів DFSO, які безпосередньо включають штурмівські доповнення.
 6. На основі нової теорії проведені обчислення міжатомних потенціалів, локального та за рахунок зіткнень зсуву і адіабатичного уширення спектральних ліній НТС лужних атомів рубідію, цезію в атмосфері ряду інертних газів у широкому інтервалі температур ($T = 223-823^\circ\text{K}$) і показано, що отримані дані добре узгоджуються з надійними експериментальними (нпар., для $T=323^\circ\text{K}$). Значна частина спектральних даних з прийнятною

точністю отримана вперше, зокрема, вперше передбачені відповідні значення зсуву та адіабатичного уширення за рахунок зіткнень спектральних ліній НТС лужних атомів для пар Rb-Kr, Cs-Kr.

7. На основі нової теорії проведені обчислення міжатомних потенціалів, локального та за рахунок зіткнень зсуву f_p і адіабатичного уширення Γ_d/p спектральних ліній НТС атому ^{205}Tl в атмосфері інертних газів (He, Ne, Ar, Kr, Xe) в інтервалі температур ($T = 223\text{-}823^\circ\text{K}$), які демонструють невиконання відомого в теорії спектральних ліній універсального співвідношення Foley; показано, що отримані нами дані добре узгоджуються з наявними експериментальними (напр., для $T = 700^\circ\text{K}$ для NI-He, Xe; Chorou-Scheps-Galagher, Virginia group), значно краще, ніж дані отримані з використанням стандартного DF, а також DKS методів; вперше отримані відповідні значення зсуву та адіабатичного уширення за рахунок зіткнень спектральних ліній НТС атома ^{205}Tl в атмосфері Ne, Ar.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Wilson W. Handbook on Molecular Physics and Quantum Chemistry. Chichester : Wiley, 2003. 680p.
2. Simons G., Parr R.G. Quantum Chemistry. N.Y.: Academic Press, 2016. 480 p.
3. Собельман И. Введение в теорию атомных спектров.-Москва : Наука, 1977. 334 с.
4. Каплан И. Теория межмолекулярных взаимодействий. Москва : Наука, 1987. 380с.
5. Глушков А.В. Релятивистская квантовая теория. Квантовая механика атомных систем. Одесса : Астропринт, 2008. 900с.
6. Glushkov A.V. Khetselius O.Yu., Lovett L. Electron- β -Nuclear Spectroscopy of Atoms and Molecules and Chemical Environment Effect on the β -Decay parameters // Advances in the Theory of Atoms, Molecular Systems and Condensed Matter (Berlin, Springer). 2009. Vol. 19. P. 301-328.
7. 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 Phys.and Chem., Eds. K.Nishikawa, J. Maruani, E.Brandas, G. Delgado-Barrio, P.Piecuch (Berlin, Springer). 2012 Vol. 26. P. 231-254.
8. Ivanova E.P., Ivanov L.N., Glushkov A.V., Kramida A.E.. High order corrections in the Relativistic Perturbation Theory with the model Zeroth Approximation, Mg-like and Ne-like ions. //Phys.Scripta. 1985. Vol. 32, N4. P. 512-524.
9. Glushkov A.V., Ivanov L.N.. Radiation Decay of Atomic States: atomic residue and gauge non-invariant contributions. //Phys. Lett.A. 1992. Vol. 170(1). P. 33-38.

10. Khetselius O.Yu., Relativistic energy approach to cooperative electron-gamma-nuclear processes: NEET Effect.// *Quantum Systems in Chemistry and Physics: Progress in Methods and Applications. Series: Frontiers in Theoretical Physics and Chemistry*, Eds. K.Nishikawa, J. Maruani, E.Brandas, G. Delgado-Barrio, P.Piecuch (Berlin, Springer). 2012 Vol. 26. P. 217-230.
11. Turner D., Baker C., Baker A., Brunrile C. *Molecular Photoelectron Spectroscopy*. New York : Wiley. 1997. 540p.
12. Haberland H., Lee Y.T., Siska P.E.. *Excited states in Chem.Phys // V.2. Ed.J.W. Mc Gowan, Adv.Chem.Phys.* 2011. P. 457-478.
13. Le Roy R.J. Determining equilibrium structures and potential energy functions for diatomic molecules // *In: Equilibrium structures of molecules*, Eds. Demaison J., Csaszar A.G., eds. (London, Taylor & Francis). 2011. Ch.6.
14. Bodo E., Zhang P., Dalgarno A. Ultracold ion–atom collisions: near resonant charge exchange // *ew Journal of Physics*. 2008. Vol. 10. P. 033024.
15. Jamieson M.J., Dalgarno A., Aymar M., Tharamel J. A study of exchange interactions in alkali molecular ion dimers with application to charge transfer in cold Cs // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2009. Vol. 42. P. 095203.
16. Chu X., Dalgarno A., Groenenboom G.C. Dynamic polarizabilities of rare-earth metal atoms and dispersion coefficients for their interaction with helium atoms // *Phys. Rev. A*. 2007. Vol. 75. P.032723.
17. Jamieson M.J., Drake G.W.F., Dalgarno A. Variational calculation of the dynamic polarizabilities of rare-earth metal atoms // *Phys.Rev. A*. 1995. Vol. 51. P. 3358- 3370.
18. Buchachenko A.A., Szczesniak M.M., Chalasinski G. Calculation of the Van der Waals coefficients for interaction of rare-earth metal atoms with helium atoms // *J.Chem. Phys.* 2006. Vol. 124. P. 114301.
19. Глушков А.В. Квазичастичный подход в теории функционала плотности при конечных температурах и динамика эффективного бозе-конденсата // *Укр. Физ. журн.* 1993. Т.38. №8. С. 152-157.

20. Simons G., Parr R.G., Finlan J.M. New alternative to the Dunham potential for diatomic molecules // *J.Chem.Phys.* 1973. Vol. 59. P. 3229-3242.
21. Dan Li, Feng Xie, Li Li Observation of the Cs_2 state by infrared–infrared double resonance // *Chem. Phys. Lett.* 2008. Vol. 458. P. 267-271.
22. Dzuba V.A., Flambaum V. V., Silvestrov P.G., Sushkov D.E. // *Phys.Rev.A*-1991.- Vol.44.-P.2828-2831
23. 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. 134. P. 305090.
24. 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, N16. P.L379-L386
25. 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.* 2008. Vol. 160. P. 195-204.
26. Летохов В.С. Применение лазеров в ядерно-физических исследованиях. // *Применение лазеров в атомной, ядерной и молекулярной физике.* Ред. Прохоров А.М., Летохов В.С. М.: Наука, 1979. С.413-426;
27. Басов Н.Г., Летохов В.С. Оптические стандарты частоты // *УФН.* 1968. Т.96 (12).-С.
28. Glushkov A.V., Ivanov L.N., Letokhov V.S. Nuclear quantum optics // *Preprint of Inst.of Spectroscopy, USSR Acad. Sci.(ISAN).* 1991 AS4 P. 1-16.
29. Летохов В.С. Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах. Москва : Наука, 1983. 408с.; *Laser Spektroskopie.-Berlin: Verlag,* 1977.
30. Bieron J., Pyykkö P., Jonsson P. Nuclear quadrupole moment of ^{201}Hg // *Phys.Rev. A.* 2005. Vol. 71. P. 012502.
31. Glushkov A.V., Ambrosov S.V., Khetselius O.Yu., Loboda A.V., Gurnitskaya E.P. QED calculation of heavy multicharged ions with account for the

- correlation, radiative and nuclear effects // *Recent Advances in Theory of Phys. and Chem. Systems* (Springer). 2006. Vol. 15. P. 285-300.
32. Glushkov A.V., Malinovskaya S.V., Loboda A.V., Shpinareva I.M., Prepelitsa G.P. Consistent quantum approach to new laser-electron-nuclear effects in diatomic molecules // *J.Phys.CS*. 2006. Vol. 35. P. 420-424.
33. Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Malinovskaya S.V., Gurnitskaya E.P., Dubrovskaya Yu. Consistent quantum theory of recoil induced excitation and ionization in atoms during capture of neutron // *Journ.of Phys.CS*. 2006. Vol. 35. P. 425-430.
34. Глушков А.В. Отрицательные ионы инертных газов // *Письма в ЖЭТФ*. 1992. Т.55, N2 С.104-107; *JETP Lett*. 1992.
35. Derevianko A., Porsev S.G. Dressing lines and vertices in calculations of matrix elements with the coupled-cluster method and determination of Cs atomic properties // *Phys.Rev. A*. 2005. Vol .71. P. 032509-1-10
36. Глушков А.В. Релятивистский поляризационный потенциал многоэлектронного атома // *Изв.вузов.Сер.Физика*. 1992. Т.41, N9. С. 3-8.
37. Kahn F., Khandelwal G., Wilson J. Static multipole polarizabilities and second order Stark shift in francium//*J.Phys. B.:At.Mol.Opt.Phys*.1988.Vol.21.P.731-737
38. Migdalek J., Wyrozumska M. Relativistic oscillator strengths for the Cs isoelectronic sequence and collapse of f and d orbitals.//*J. Quant. Spectr. and Rad. Transfer*.1987. Vol.37(67). P.581-589.
39. 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. P.4476-4486.
40. Терновський В.Б. Спектроскопія важких рідбергівських атомів та релятивістський квантовий хаос: Дис...канд.фіз.-мат.наук.: 01.04.05/ Одеський держ.екологічний університет.-Одеса, 2015.-150С.

41. Заїчко П.О. Релятивістська теорія іонізації рідбергівських атомів в полі теплового випромінювання: Дис...канд.фіз.-мат.наук.: 01.04.05/Одеський держ. екологічний університет.-Одеса, 2015.-150С.
42. Vadla C., Horvatic V., Niemax K. Oscillator strength of the strongly forbidden Pb $6p^2\ ^3P_0 - 6p^2\ ^3P_1$ transition at 1278.9 nm // Eur. Phys. J. D.-2001. Vol. 14. P. 23-25.
43. Horvatic V., Veza D., Movre M., Niemax K., Vadla C. A broadening and shift of the strongly “forbidden” lead line at 1278.9 nm // Spectrochimica Acta.Part B. 2008. Vol. 63. P. 652–656
44. Franzke J., Wizemann H. D., Niemax K., Vadla C. Impact broadening and shift rates for the $6p^2\ ^3P_J \rightarrow 7s\ ^3P_J^o$ transitions of lead induced by collisions with argon and helium // Spectrochimica Acta.Part B., to be published.
45. Kötteritzsch M., Gries W., Hese A. Foreign gas broadening and shift in the lead resonance line at $\lambda = 283.3$ nm // J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 1992. Vol. 25. P. 913-918
46. Ehlacher E., Huennekens J. Noble-gas broadening rates for barium transitions involving the metastable $6s5d\ ^3D_j$ levels // Phys.Rev.A. 1992. Vol. 46. P. 2642-2648.
47. Кондратенко П.О. Фотохімічна дія світла (Навчальний посібник). Київ : Видавничо-поліграфічний центр „Київський університет”, 2005. 401 с.
48. Safronova M.S., Majumder P.K. Thallium 7p lifetimes from experimental data and ab initio calculations of scalar polarizabilities// Phys.Rev.A. 2013. Vol. 87. P.042502.
49. Glushkov A.V., Ambrosov S., Khetselius O., Loboda A. QED calculation of superheavy elements ions: energy levels, radiative corrections and hfs for different nuclear models // Nucl.Phys.A:Nucl.&Hadr. Phys. 2004 Vol. 734 P. 21-24.
50. Glushkov A.V., Ambrosov S.V., Loboda A.V., Gurnitskaya E.P., Prepelitsa G.P. Consistent QED approach to calculation of electron-collision excitation

- cross-sections and strengths: Ne-like ions // *Int. Journ.Quant.Chem.* 2005. Vol. 104, N4 . P. 562-569.
51. Glushkov A.V., Rusov V.D., Ambrosov S.V., Loboda A.V. Resonance states of compound super-heavy nucleus and EPPP in heavy nucleus collisions // *New Projects and New Lines of research in Nuclear physics*. Eds. Fazio G. and Hanappe F., pp. 142-154, Singapore, World Sci. (2003).
52. Летохов В.С. Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах. Москва : Наука, 1983. 408с.; *Laser Spektroskopie*.- Berlin: Akad.-Verlag, 1977.-330P.
53. Иванов Л.Н., Летохов В.С. Селективная ионизация атомов в электрическом и лазерном полях // *Квантовая Электроника*. 1975. Т.2. С.585-590.
54. Ivanov L.N., Ivanova E.P., Knight L.V., Glushkov A.V. Spectrum of plasma containing Ne-and Na-like ions: Consistent account for Rydberg and autoionization Rydberg series in balance equations // *Phys. Scripta*. 1996. Vol. 53. P. 653-667.
55. Ivanov L.N., Ivanova E.P. Extrapolation of atomic ion energies by model potential method: Na-like spectra // *Atom.Data Nucl .Data Tab*. 1979. Vol. 24. P. 95-121.
56. Ivanova E.P. , Glushkov A.V. Theoretical study of multicharged ions spectra of F-, Ne-Isoelectronic Sequences // *Journ. Quant. Spectr. Rad.Transfer. (USA)*. 1986. Vol. 36, N2.P. 127-145.
57. Ivanova E.P., Ivanov L.N., Aglitsky E.V. Modern Trends in Spectroscopy of multi-charged Ions // *Physics Rep*. 1988. Vol.166,N6. P.315-390.
58. Ivanov L.N., Ivanova E.P., Knight L. Energy Approach to consistent QED theory for calculation of electron-collision strengths // *Phys.Rev.A*. 1993. Vol. 48. P. 4365-4374.
59. Vidolova-Angelova E. Autoionization decay of excited Rydberg Tm states // *J. Phys.B:At.Mol.Opt.Phys*. 1988. Vol. 21. P. 3877-3890.
60. Vidolova-Angelova E., Ivanov L.N., Ivanova E.P., Angelov D.A. Relativistic perturbation method for investigating the radiation decay of highly excited many

- electron atoms: Tm atom // J.Phys.B: At. Mol. Opt. Phys. 1986. Vol. 19. P. 2053-2069.
61. Иванов Л.Н., Иванова Е.П. Метод штурмовских орбиталей в расчетах физических характеристик излучения атомов // ЖЭТФ. 1996. Т.110. С. 483-498.
62. Видолова-Ангелова Е.П., Иванов Л.Н., Иванова Е.П., Летохов В.С. Природа узких и аномально узких резонансов в атомах редкоземельных элементов и их отрицательных ионах // Изв.АН СССР. Сер.Физ. 1981. Т.45, N12. С. 2300-2304.
63. Vidolova-Angelova E., Ivanov L.N. Autoionizing Rydberg states of thulium. Reorientation decay due to monopole interaction // J.Phys.B:At.Mol.Opt.Phys.1991. Vol. 24. P. 4147-4158.
64. Беков Г.И., Видолова-Ангелова, Л.Н. Иванов, В.С. Летохов, Мишин В. Лазерная спектроскопия узких двукратно возбужденных автоионизационных состояний атома иттербия // ЖЭТФ. 1981. Т.80, N3. С. 866-878.
65. Guivan M.M., Malinin A.N., Shimon L.L. Population density of $B^2 \Sigma_{1/2}$ state of mercury monobromide and monochloride in excimer radiation sources // Uzhgorod Univ. Sci. Herald. Ser. Phys. 2000. Vol. 8, N2. P. 187-190.
66. Glushkov A.V., Ambrosov S.V., Borik S.A., Shpinareva I.M., Antonenko T. Resonances in Quantum Systems in Strong External Fields: Nonlinear Effects. Autoionization Resonances in A. Tm // Journ. of Techn. Phys. 1997. Vol. 38, N2. P. 211-214.
67. Dietz K., Heß B.A. Single particle orbitals for configuration interaction derived from quantum electrodynamics // Phys.Scripta.1989.Vol. 39.P. 682-688.
68. Глушков А.В., Малиновская, В.В. Филатов Релятивистский расчет спектроскопических характеристик Cl-, Ar-, K-подобных многозарядных ионов // Многочастичные эффекты в атомах. М.:Наука,1988. С. 73-189.

69. Malinovskaya S.V. S-matrix formalism in calculation of oscillator strengths, radiation and autoionization widths for complex atoms and multicharged ions // *Uzhgorod Univ.Sci.Her.Ser.Phys.* 2000. Vol. 8,N2. С. 387-391.
70. Глушков А.В., Ефимов, А.Н. Полевой, Л.А. Витавецкая, Ю.В. Бутенко, А.В. Малиновский, Е.А. Рязанов Расчет энергии связи в отрицательных ионах тяжелых элементов // *Журн. Структур. Химии.* 1998. Т.39, N2. С. 217-221.
71. Indelicato P., Desclaux J.P. Projection operator in the multi-configuration Dirac-Fock method // *Phys.Scripta.*1993.Vol. 46.P. 110-115.
72. Банд И.М., Листенгартен М.А., Тржасковская М.В. Расчет констант сверхтон-кой структуры спектров тяжелых ионов на основе метода Хартри-Фока-Дирака // *Изв.АН СССР.* 1986 .Т. 50. С. 2240-2244.
73. Luc-Koenig E., Lyras A., Lecomte J.-M., Aymar M. Eigenchannel R-matrix study of two-photon processes including above-threshold ionization in Mg // *J.Phys.B:At. Mol. Opt. Phys.* 1997. Vol. 30. P. 5213-5232.
74. Grance M. Revised energy levels for neutral atoms and ions // *Atomic Data.* 1973. Vol. 5. P. 185-220.
75. Johnson W.R., Lin C.D., Cheng K.T. Relativistic random-phase approximation // *Phys.Scr.*-1980. Vol. 21, N3. P. 409-422.
76. Johnson W., Sapirstein J., Blundell S. Finite basis sets for the Dirac equation constructed from B splines // *Phys.Rev.A.* 1988. Vol. 37. P. 307-315.
77. Johnson W., Sapirstein J., Blundell S. Relativistic random phase approximation in calculations of negative ions // *J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys.* 1989. Vol. 23.P. 175-182.
78. 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: Frontiers in Theoretical Physics and Chemistry*, Eds. M.Hotokka, J.Marvani, E. Brändas, G.Delgado-Barrio (Berlin, Springer). 2013. Vol. 27. Part2. Chapter9. P.161-178.
79. Buyadzhi V.V., Glushkov A.V., Mansarliysky V.F., Ignatenko A.V., Svinarenko A.A. Spectroscopy of atoms in a strong laser field: New method to sensing AC

- Stark effect, multiphoton resonances parameters and ionization cross-sections//
Sensor Electr. and Microsyst. Techn. 2015. Vol.12(4). P.27-36.
80. Glushkov A.V., Svinarenko A.A., Khetselius O.Yu., Buyadzhi V.V., Florco T.A., Shakhman A.N., Relativistic Quantum Chemistry: Advanced Approach to Construction of the Green's Function of the Dirac Equation with Complex Energy and Mean-Field Nuclear Potential // *Frontiers in Quantum Methods and Applications in Chemistry and Physics*. Series: *Frontiers in Theoretical Chemistry and Physics*, Eds. M.Nascimento, J.Marvani, E.Brändas, G.Delgado-Barrio (Springer).-2015. Vol. 29. Ch.12. P. 197-218.
81. Khetselius O.Yu., Optimized perturbation theory to calculating the hyperfine line shift and broadening for heavy atoms in the buffer gas// *Frontiers in Quantum Methods and Applications in Chemistry and Physics*. Series: *Frontiers in Theoretical Chemistry and Physics*, Eds. M.Nascimento, J.Marvani, E.Brändas, G.Delgado-Barrio (Springer). 2015. Vol. 29. Ch.4. P. 54-76.
82. Глушков А.В. Релятивистские и корреляционные эффекты в спектрах атомных систем. Одесса : Астропринт, 2006. 400 с.
83. Хецелиус О.Ю. Сверхтонкая структура атомных спектров. Одесса : Экология, 2006. 220с.
84. Глушков А.В., Хецелиус О.Ю., Дубровская Ю.В., Терновский В.Б. Теория кооперативных квантовых эффектов в атомах в сильном электромагнитном поле. Одесса : Вид-во ТЕС, 2015. 405с.
85. Glushkov A.V., Lepikh Ya.I., Fedchuk A.P., Loboda A.V., Lovett L., Svinarenko A.A. Electrodynamical and quantum - chemical approaches to modelling the electrochemical and catalytic processes on metals, metal alloys and semiconductors // *Int. Journ. of Quantum Chemistry*.-2009. Vol. 109, N14. P.
86. Никитин Е.Е., Уманский С.Я. Полуэмпирические методы расчета потенциалов взаимодействия атомов. Итоги науки и техники. Сер. Строение молекул и химическая связь. Москва : ВИНТИ, 1980. N4. 220с.
87. Девдариани А.Л. Химия плазмы./ Под ред. Б.М. Смирнова А.Л. Девдариани, А.Л.Загребин , 1989. № 15. С. 44-93.

88. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. Москва : Энергоиздат, 1986. 240с.
89. Загребин А.Л., Церковный С.И. Расчет потенциала взаимодействия возбужденных атомных частиц с атомами Ne, He. Взаимодействие Li^*-Ne // Хим. физика. 1991. Т.10. С. 595-606.
90. Miller K.J., Green A.E.S. Energy levels and potential energy curves for H_2 , N_2 and O_2 with an independent particle model // J.Chem.Phys. 1974. Vol. 60. P. 2617-2624.
91. Batygin V.V., Guzhva Yu.G., Matisov B.G., and Toptygin I.N. Quantum theory of spectral-line shifts and broadening for hyperfine atomic transitions in a buffer gas medium// ЖЭТФ. 1977. Vol.73. P.2107-2121.
92. Батыгин В.В., Горный М.Б., Гуревич Б.М. Межатомные потенциалы, сдвиги линий СТ структуры и коэффициенты диффузии атомов рубидия и цезия в буферном гелии // Журн. Техн. Физики. 1978. Т.48. С. 1097-1105.
93. Батыгин В.В., Соколов И.М. Столкновительный сдвиг и адиабатическое уширение линий сверхтонкого перехода в основном состоянии туллия в атмосфере буферных гелия, криптона, ксенона // Опт. Спектр. 1983 Т.55. С. 30-35.
94. Куприянов Д., Соколов И. М. Квазимолекулярные термы системы: атом редкоземельного элемента- атом инертного газа // Хим.Физика. 1986. Т.5. С. 1160-1166.
95. Aubert M., Bessis M., Bessis G. Prolate-spheroidal orbitals for homonuclear and heteronuclear diatomic molecules // Phys.Rev.A. 1974. Vol. 10,N1. P. 51-60; 61-70.
96. Bellomonte L., Cavaliere P., Ferrante G. Alkali molecular ion energies in a model potential treatment // J.Chem.Phys.1974. Vol. 61.P. 3225-3232.
97. Немухин А.В. Двухцентровый модельный потенциал в расчетах электронных термов Li_2 // Вестник МГУ.Сер.Хим. Т.18. С. 282-286.
98. Гущина Н.А., Никулин В.К. Расчет электронных корреляционных диаграмм и экранирование орбиталей двухатомных квазимолекул, образующихся при

- столкновениях // Деп. ВИНТИ, ФТИ им. А.Иоффе. 1975. п. 801-76; Расчет электронных корреляционных диаграмм и экранирование орбиталей квазимолекул, образующихся при столкновениях. Программа расчета энергий квазимолекул// Деп. ВИНТИ, ФТИ им. А.Иоффе. 1976. п. 126-77;
- 99.Самойлов А.В. Программа расчета матричных элементов межэлектронного взаимодействия на экранированных орбиталях квазимолекул // Деп. ВИНТИ, ФТИ им. А.Иоффе. 1979. п. 2417-79.
100. Aguilar J., Nakamura H. Variable screening model for diatomic molecules // Chem. Phys. 1976. Vol. 32, N1. P. 115-122.
101. Masnou F., Philips N., Valiron P Model potential calculations of the molecular system Na-Ne // Phys.Chem.Lett. 1978. Vol. 41,N3. P. 395-398.
102. Комаров И.В., Пономарев Л. И., Славянов С. Ю. Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции. Москва : Наука, 1976. 340 с.
103. Frauss M., Stevens W.J. Effective core potentials and accurate energy curves for Cs₂ and other alkali diatomics // J.Chem.Phys. 1990. Vol. 93. P. 4236-4242.
104. Masnow-Seeuws F., Henriet A. Two-electron calculations for intermediate Ryd-berg states Na₂: quantum defects // J.Phys.B.At.Mol.Phys. 1988. Vol. 21 P. 338-346
105. Luh W.-T., Bahns J.T. Direct excitation studies of the diffuse bands of alkali metal dimmers // J.Chem.Phys. 1988. Vol. 88, N4. P. 2235-2244.
106. Glushkov A.V. Malinovskaya S.V., Khetselius O.Yu., Sukharev D.E., Loboda A.V., Lovett L. Green's function method in quantum chemistry: New numerical algorithm for the Dirac equation with complex energy and Fermi-model nuclear potential // Int. Journ. of Quantum Chemistry. 2009. Vol. 109. N8. P. 1417-1424.
107. Груздев П.Ф., Соловьева С.Г., Шерстюк А.И. Расчет параметров взаимодействия многоэлектронных атомов с внешними полями с использованием разложений по дискретному базису ХФ виртуальных орбиталей штурмовского типа // Изв.вузов. Сер.Физ. 1988. №8. С. 73-85.

108. Глушков А.В. Новый подход в теоретическом определении потенциалов ионизации молекул на основе метода функций Грина // Журн. Физ. химии. 1992. Т. 66, N10. С. 2671-2677.
109. Глушков А.В. Расчет квазимолекулярных термов системы "атом щелочного элемента - атом ртути // Журн. Физ.химии. 1992. Т. 66. №. 6. С. 1516-1524.
110. Глушков А.В., Спектроскопия азота: эффективный учет поляризационных эффектов в расчетах вероятностей и энергий переходов в спектре N₂ // Оптика атм. 1992. Т. 5. N5. С. 457-463.
111. Kohn W., Sham S. Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas // Phys. Rev.A. 1965. Vol. 137. P. 1697-1710.
112. Gidopoulos N.I., Wilson S. The Fundamentals of Electron Density, Density Matrix and Density Functional Theory in Atoms, Molecules and Solid State. Ser.: Progress in Theoretical Chemistry and Physics // (Eds.). 2004. Vol. 14.-P. 1-244.
113. Zangwill A., Soven P. Density-functional approach to local field effects in finite systems. Photoabsorption in rare gases // Phys.Rev.A. 1980. Vol. 21. P. 1561-1572.
114. Lagowski J.B., Vosko S.H. Analysis of local and gradient- correction correlation energy functionals using electron removal energies // J. Phys.B: At. Mol. Opt. Phys. 1988. Vol. 21,N1 P. 203-208.
115. Kobayashi K., Kurita N., Kumahora H., Kuzatami T. Bond-energy calculations of Cu , Ag, CuAg with generalized gradient approximation // Phys.Rev.A. 1991. Vol. 43. P. 5810-5813.
116. Vosko S.H., Lagowski J., Mayer I.L. Prediction of stable Sr, Ba, Ra from density-functional theory // Phys. Rev.A. 1989. Vol. 39. P. 446-449.
117. Guo Y., Whitehead M.A. Effect of correlation correction on ionization potential and electron affinity in atoms // Phys.Rev. 1989. Vol. 39,N1. P. 28-34.
118. Klapish M. A Program for atomic wavefunction computations by the parametric potential method // Comput.Phys.Commun. 1971. Vol.2, N5. P. 239-260.

119. Laughlin C., Victor G.A. Model potential method // *Adv. Atom. Mol. Phys.*-1988. Vol.25. P. 163-194.
120. Clementi E. Roetti C. Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions. Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms, $Z < 54$ // *Atom. Data Nucl. Data Tabl.* 1974. Vol. 14. P. 177-478.
121. Durand P. *Ab initio quantum chemistry methods/* Durand P., Malrieu J.-N.-Y.: Wiley, 1987.
122. Wilson W. *Handbook on Molecular Physics and Quantum Chemistry/* Wilson W.- Chichester : Wiley, 2003. 680 p.
123. Glushkov A.V. Relativistic polarization potential of multielectron atom//*Sov.Phys.J.* 1992. Vol.41. p1-6.
124. A. V. Glushkov, V. Efimov, E. D. Gopchenko et al. Calculation of diatomic van der Waals systems inert gas atom-halogen type inert gas ion in the ground state //*Foundations of Phys.Lett.* 2002.-Vol. 15(1). P.480–485.
125. A. V. Glushkov, A. V. Malinovskii, V. A. Efimov, A. F. Kivganov, V. N. Khokhlov, L. A. Vitavetskaya, G. A. Borovskaya Calculation of alkaline metal dimers in terms of model perturbation theory//*J.Struct.Chem.* 1998. Vol. 39(2).pp.179–185
126. Glushkov, A.V.,Efimov, V.A.,Gopchenko, E.D., Dan'kov, S.V., Polishchuk, V.N.,Goloshchak, O.P. Calculation of spectroscopic characteristics of alkali-metal dimers on the basis of a model perturbation theory// *Opt. and Spectr.* 1998. Vol. 84 (5). P.670-678.
127. Dzuba V., Flambaum V.,Gribakin G., Sushkov D. Fine structure of negative ions of alkaline–earth metal atoms // *Phys.Rev.A.* 1991. Vol. 44. P. 2823-2829.
128. Jupen W.C., Denne B.D., Martinson I.K. Transitions in the Al-like, Mg-like, Na-like Kr, Mo, observed in JET Tokamak // *Phys.Scripta.* 1990. Vol. 41. P. 669-674.

129. Courade E.etal, Anderlini M., Ciampini D Two-photon ionization of cold rubidium atoms with near resonant intermediate state // J.Phys.B. At.Mol.Opt.Phys. 2004. Vol. 37. P. 967-979
130. Curtis L.J. Fine structure intervals for the lowest terms in the Cu, Zn, Ga and Br isoelectronic sequence for $Z < 92$ // Phys.Rev.A. 1987. Vol.35. P. 2089-2094.
131. Botham C., Martensson A.M., Sanders P.G. Relativistic effects in atoms and molecules. Vancouver : Elseiver, 1981. 545 p.
132. Aumar F., Winter H. Photonic Electronic, Atomic Collisions. Eds. Singapore : World Sci. 1997. 630 p.
133. Korenman G., Yudin S. Collisions of cold antiprotonic helium atoms and ions with ordinary helium atoms // J.Phys:CS. 2007. Vol. 88. P. 012060
134. Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Loboda A.V., Svinarenko A.A. QED approach to atoms in a laser field: Multi-photon resonances and above threshold ionization // Frontiers in Quantum Systems in Chemistry and Physics (Berlin, Springer). 2008. Vol. 18. P. 541-558.
135. Kvasikova A.S., Dubrovskaya Yu.V., Kuznetsova A.A., Ponomarenko E.L. 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 // Photoelectronics ("Copernicus"). 2016. Vol. 25. P.101-107.
136. Köppel H., Domcke W., Cederbaum L.S. Green's function method in quantum chemistry // Adv. Chem. Phys. 1984. Vol. 57. P. 59-132.
137. Singer K. Reetz-Lamour M., Amthor T., Marcassa L., Weidemuller M. Spectral broadening and suppression of excitation induced by ultralong-range interactions in a cold gas of Rydberg atoms // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 93. P. 163001.
138. Слэтер Дж. Методы самосогласованого поля в теории атомов, молекул и твердых тел. Москва : Мир, 1974. 780с.

139. Глушков А.В. Эффективный учет энергетических эффектов обмена и корреляции в теории многоэлектронных систем // Журн. Структ.Химии. 1990. Т. 31, № 4. С. 3-7.
140. Глушков А.В. Универсальный квазичастичный энергетический функционал в теории функционала плотности для релятивистского атома // Опт.Спектр. 1989. Т. 66. С. 31-38.
141. Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Malinovskaya S., Dubrovskaya Y., Vitavetskaya L. Quantum calculation of cooperative muon-nuclear processes: discharge of metastable nuclei during μ^- capture // Recent Adv. in Theor. Phys. ad Systems (Berlin, Springer). 2006. Vol. 15. P. 301-324.
142. Glushkov A.V. Energy Approach to Resonance states of compound super-heavy nucleus and EPPP in heavy nucleus collisions // Low Energy Antiproton Phys., AIP Serie. 2005. Vol. 796. P. 206-210.
143. Cohen J. Capture of antiprotons by some radioactive atoms and ions // Phys.Rev.A. 2004. Vol. 69. P. 022501-1-022501-10.
144. Polischuk V.N. Quasimolecular terms for for 'an inert gas atom-rare earth atom' system // Uzhgorod Univ. Sci. Yerald. 2000. Vol. 2. P. 276-279.
145. Глушков А.В. Расчет спектроскопических характеристик двухатомных ван-дер-ваальсовых молекул: Атом инертного газа- ион инертного газа в основном состоянии // Известия вузов.Сер.Физ. 1998. Т.41, № 3. С. 36-40.
146. Glushkov A.V., Mischenko E.V., Khetselius O.Yu., Loboda A.V., Gurnitskaya E.P. Spectral Broadening of excitation induced by ultralong-range interaction in a cold gas of Rydberg atoms // Spectral Line Shapes (AIP). 2008. Vol. 15. P. 260-262.
147. Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Mischenko E.V., Loboda A.V., Gurnitskaya E.P. Relativistic quantum chemistry of heavy elements: Interatomic potentials and lines shift for systems "Alkali element-Inert gas" // Theory and Applications of Comput. Chem. (AIP). 2009. Vol. 1102. P. 172-175.

148. Glushkov A.V., Malinovskaya S.V., Khetselius O.Yu., Mischenko E.V., Loboda A.V., Svinarenko A.A. Optimized perturbation theory scheme for calculating the interatomic potentials and hyperfine lines shift for heavy atoms in the buffer inert gas // *International Journal of Quantum Chemistry*. 2009. Vol. 109. P. 3031-3036.
149. Khetselius O.Yu., Glushkov A.V., Mischenko E.V., Florko T.A., Gurnitskaya E.P., Loboda A.V., Sukharev D.E. Collisional Shift of the Tl Hyperfine Lines in Atmosphere of Inert Gases // *Spectral Line Shapes (AIP)*. 2008. Vol. 15. P. 231-233.
150. Mischenko E.V. Quantum measure of frequency and sensing the collisional shift and broadening of Rb hyperfine lines in medium of helium gas // *Photoelectronics*. 2009. N 18. C. 91-96.
151. Svinarenko A.A., Khetselius O.Yu., Florko T.A., Tkach T.B. Radiative and collisional spectroscopy of hyperfine lines of the Li-like heavy ions and Tl atom an atmosphere of inert gas // *Physica Scripta (IOP, London, UK)*. 2013. Vol. T153-P. 01437 (5p.).
152. Hirata S., Ivanov S, Bartlett R., Grabowski I. Exact-exchange time-dependent density-functional theory for static and dynamics polarizabilities//*Phys.Rev.A*. 2005. Vol. 71. P.032507(6p.).
153. Братцев ИВ.Ф., Ходырева Н.В., Поляризацемость атомов с заполненными оболочками// *Опт. Спектр*. 1983. Т.54. С.925-927.
154. Cheron B., Scheps R., and Gallagher A. Continuum radiation and potentials of Tl–noble gas molecules// *J. Chem. Phys.* 1976.- Vol. 65.- P.326-335;. Noble-gas broadening of the $6^2P_{1/2}-7^2S_{1/2}$ (377.6 nm) $6^2P_{3/2}-7^2S_{1/2}$ (535 nm) thallium lines // *Phys. .Rev.A*. 1977.- Vol.15.- P.651-662.
155. Nang-Chian Shie, Chun-Yu Chang, Wen-Feng Hsieh, Yi-Wei Liu, and Jow-Tsong Shy Frequency measurement of the $6P_{3/2} \rightarrow 7S_{1/2}$ transition of thallium//*Phys.Rev.A*. 2013. Vol.A88. P.062513.
156. Glushkov A.V., Ambrosov S.V., Efimov V.A., Gopchenko E.D., Polischuk V.N. Calculation of diatomic van der Waals systems: inert gas –halogen type

- inert gas ion in the ground state // *Foundations of Physics Letters* (Springer). 2002. Vol. 15(1). P. 480-484.
157. Glushkov A.V., Kivganov A.F., Khokhlov V.N., Buyadzhi T.V., Vitavetskaya L.A., Borovskaya V.P., Polishchuk V.N. Calculation of the spectroscopic characteristics of diatomic van der Waals molecules and ions: Inert gas atom — halogen-type inert gas ion in the ground state//*Russian Phys. Journ.* 1998. Vol. 41(3). P. 223–226.
158. Glushkov A.V., Efimov V.A., Gopchenko E.D., Ambrosov S.V., Polischuk V., Shpinareva I., Calculation of diatomic van der Waals systems: inert gas-halogen type inert gas ion in ground state// *J.Struct.Chem.* 1998. Vol. 39(6). P. 480-486.
159. Glushkov A.V., Polischuk V.N., Efimov V.A., Polevoi A.N., Kivgakov A.F., Khokhlov V.N., Borovskaya G.A., Dankov S.V. Calculation of the spectroscopic characteristics of the dimers of alkali elements on the basis of a model perturbation theory// *Journ. Appl.Spectr.* 1998. Vol. 65 (3). P.343–350.
160. Glushkov A.V., Ivanova E.P Theoretical study of multicharged ions spectra of F-, Ne-isoelectronic sequences// *Journ. Quant. Spectr. Rad.Transfer. (USA)*. 1986. Vol .36, N2. P .127-145.
161. Coxon J.A., Hajigeorgiou P.G. Improved direct potential fit analyses for the ground electronic states of the hydrogen halides: HF/DF/TF, HCl/DCI/TCI, HBr/DBr/TBr and HI/DI/TI // *J. Quant. Spectr. Rad.Transfer.* 2015. Vol. 151. P. 133-154.
162. Li G., Gordon I.E., Le Roy R.J., Hajigeorgiou P.G., Coxon J.A., Bernath P.F. et al Reference spectroscopic data for hydrogen halides. Part I: construction and validation of the ro-vibrational dipole moment functions // *J.Quant. Spectr.Rad.Transfer.* 2013. Vol. 121. P. 78–90.
163. Coxon J.A., Hajigeorgiou PG. The ground $X^1\Sigma_g$ electronic state of the cesium dimer: application of a direct potential fitting procedure // *J.Chem.Phys.* 2010. Vol. 132. P. 094105.

164. 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. P. 2403–2410.
165. Le Roy RJ, Henderson RDE. A new potential function form incorporating extended long-range behaviour: application to ground-state Ca_2 // *Mol Phys.* 2007. Vol. 105. P. 663-677.
166. Le Roy R., Haugen C., Tao J., Li H. Long-range damping functions improve short-range behaviour of ‘MLR’ potential energy functions // *Mol.Phys.* 2011. Vol. 109. P. 435–446.
167. Docenko O., Nikolayeva O., Tamanis M., Ferber R. Experimental studies of the NaRb ground-state potential up to the $v''=76$ level // *Phys.Rev.A.* 2002. Vol. 66. P. 052508.
168. Busevica L., Klincare I., Nikolayeva O., Tamanis M., Ferber R., Meshkov V. Fourier transform spectroscopy and direct potential fit of a shelf-like state: application to $E(4)^1\Sigma$ KCs // *J.Chem.Phys.* 2011. Vol. 134. P. 104307.
169. Coxon J., Hajigeorgiou P. $B^1\Sigma$ and $X^1\Sigma$ electronic states of hydrogen fluoride: a direct potential fit analysis // *J.Phys.Chem.A.* 2006. Vol. 110. P. 6261–6270.
170. 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. P. 187–215.
171. 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. P. 96–115.
172. Глушков А.В. Атом в электромагнитном поле. Киев : КНТ, 2006. 400 с.
173. Okutsu H., Sako I., Yamanouchi K., Diercksen G.H.F. Electronic structure of atoms in laser plasmas: a Debae shielding approach // *J.Phys.B.* 2005. Vol. 38. P. 917-927.
174. Badnell N. Calculations for electron-ion collisions and photoionization processes for plasma modeling // *J.Phys.CS.* 2007. Vol. 88. P. 012070.

175. Svinarenko A.A., Spectroscopy of autoionization states in spectra of helium, barium and lead atoms: New spectral data and chaos effect // *Photoelectronics*. 2013. Vol. 22.-P.31-35.
176. Глушков А.В. Расчет молекулярных постоянных двухатомных молекул в квазичастичном приближении функционала плотности//Журн. Физ. химии. 1989.-Т.63. N11.С.3072-3074.
177. Glushkov A.V., Malinovskaya S.V., Loboda A., Korchevsky D., Gurnitskaya E. Diagnostics of collisionally pumped plasma and search of optimal plasma parameters of X-ray lasing: Calculation of electron-collision strengths and rate coefficients for Ne-like plasma // *J.Phys.CS*. 2005. Vol. 11 P. 188-198.
178. Glushkov A.V., Malinovskaya S.V., Prepelitsa G.P., Ignatenko A.V. Manifestation of the new laser-electron nuclear spectral effects in thermalized plasma: QED theory of cooperative laser-electron- nuclear processes // *J.Phys.CS*. 2005. Vol. 11. P. 199-206.
179. Grance M. Revised energy levels for neutral atoms and ions // *Atomic Data*.- 1973. Vo 1.5. P. 185-220.
180. Quiney H., *Relativistic Quantum Mechanics of Atoms and Molecules* // *New Trends in Quantum Systems in Chemistry and Physics, Series: Progress in Theoretical Chemistry and Physics* (Berlin, Springer). 2002. Vol. 6. P. 135–173.
181. Scott N.S., Scottb M.P., Burkeb P.G., Stitt T., Faro-Mazaa V., Denisd C., Maniopouloue A. 2DRMP: A suite of two-dimensional R-matrix propagation codes // *Computer Phys. Commun*. 2009. Vol. 180. P. 2424–2449.
182. Ivanov L.N., Ivanova E.P., Glushkov A.V. PC atomic complex ‘Superatom-ISAN’: main possibilities and programs, // e-Preprint of Institute for Spectroscopy of the USSR Academy of Sciences, ASN1. 1991. 96P.
183. Glushkov A.V. Khetselius O.Yu., Svinarenko A.A., Mischenko E.V., Polischuk V., Mansarliysky V.F., Programs Complex “Superatom”: Blocks SLS; Sturm // *Preprint I.Mechnikov Odessa Nat. Univ. Inst.of Physics: Ph L 7*. Odessa-2003.

184. Glushkov A.V., Buyadzhi V.V., Gurskaya M.Yu., Mansarliysky V.F., Smirnov A.V., Programs Complex "Superatom": Blocks Spectra; Radtran// Preprint Odessa State University OSENU: Ph L3. Odessa. 2012.
185. Cowan D., Methods of atomic structure calculations/Cowan D.-N.Y.:Acad., 1974. 280 p.; Cowan Code, adapt.A.Kramida.-Troitsk: ISAN, version 1993.
186. Reiher M., Heß B. New Algorithms of Quantum Chemistry // Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, ed. by J.Grotendorst, John von Neumann Inst. for Computing, Julich, NIC Ser. 2000. Vol 3. P. 479-505; Gedasimov V.N., An effect of chemical environment on spectra of conversion electrons for E3-transitions of ^{99m}Tc / Gedasimov V.N., Zelenkov A.G., Kulakov V.M., Pchelin V.A., Sokolovskaya M.V., Soldatov A.A., Chistyakov L.V.// JETP.-1984. Vol.94. P.1169-1178; Soldatov A.A., Relativistic X_α scattering waves method for molecular calculations//Preprint of I.V.Kurchatov Institute for Atomic Energy. 1983. NIAE-3916.
187. Parpia F.A., Froese-Fischer C., Grant I.Generalized relativistic atomic structure package: GRASP // Comp.Phys.Commun. 1996. Vol. 94, N2. P. 249-270.
188. Jensen H., Saue T., Visscher L. with contr. by Bakken V., Eliav E., Enevoldsen T., Fleig T., Fossgaard O., Helgaker T., Laerdahl J., Larsen C., Norman P., Olsen J., Pernpointner M., Pedersen J., Ruud K., Salek P., van Stralen J., Thyssen J., Visser O., Winther T. DIRAC Code, a relativistic ab initio electronic structure program // Release PC Program Code DIRAC 04.0. 2004; DIRAC 05.0. 2009; (<http://dirac.chem.sdu.dk>).
189. Bell, K.L., Berrington K., Crothers D., Hibbert A., Taylor K.T. BERTHA: 4-Component Relativistic Molecular Quantum Mechanics // Supercomputing, Collision Processes, and Application, Series: Physics of Atoms and Molecules (Berlin, Springer). 2002. P. 213-224.

190. Martin W., NIST Spectra Database, version 2.0 // NIST.-Washington.-2004; (<http://physics.nist.gov/asd>); Moore C., NBS Spectra Database. Washington. 1987.
191. Wu C.Y. R., Stwalley W. C. and Proctor T. R. Long-range interactions of the thallium $7^2 S_{1/2}$ State and broadening and shift of the thallium violet and green lines by rare gases// J. Chem. Phys. 1978. Vol. 69. P.4238-4240.
192. Wu C.Y. R., Stwalley W. C. Calculated pressure broadening and shift for alkali atoms perturbed by rare gases: two photon S-S transitions”// Phys. Rev.A. 1978. Vol.18. P.1066-1071.
193. Wu C. Y. R., Stwalley W. C. Calculated pressure effects on spectral lines for long-range interatomic potentials: Rb and Cs with heavy rare gases”//J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1978. Vol.20. P.211-215.
194. Lisicki E., Bielski A. and Szudy J. Collision broadening and shift of the 535.0 nm TI line accompanying the photodissociation of thallium iodide perturbed by noble gases Part I. // Z. Naturforsch. 1981. Vol.36a. p.807-812.
195. Lisicki E., Bielski A. and Szudy J. Collision broadening and shift of the 535.0 nm T1 line accompanying the photodissociation of thallium iodide perturbed by noble gases Part II: Effects due to He, Ne and Ar // Z. Naturforsch. 1981. Vol. 36a. P.807-812.
196. Czuchaj C. and Sienkiewicz J. Improved pseudopotential calculations of the adiabatic potentials and oscillator strengths of Tl - heavy noble gas systems* // Z. Naturforsch. 1984. Vol. 39a. P.513-523.
197. Dygdafa R.S., Bobkowski R., Lisicki E., Szudy J. Pressure effects of neon and argon on the 535 nm Thallium Line* Part I //Z. Naturforsch. 1987. Vol. 42a, P. 559-564.
198. Schaefer S.R., Gates G.D., Chien Ting-Ray, Gonatas D., Happer W., Walker T.G., Frequency shift of the magnetic-resonance spectrum of mixtures of nuclear spin-polarized noble gases and vapors of spon-polarized alkali-metal atoms // Phys.Rev.A. 1989. Vol. 39, P. 5613-5623.

199. J. Franzke, H. D. Wizemann, K. Niemax and C.Vadla, Impact broadening and shift rates for the $6p^2 \ ^3P_J \rightarrow 7s \ ^3P_J^o$ transitions of lead induced by collisions with argon and helium // Private Commun.-2017 (14p.).
200. Ehrlacher E., Huennekens J., Noble-gas broadening rates for the $6s^2 \ ^1S_0$ - S - $6s6p \ ^1,2P_1$ resonance and intercombination lines of barium/Phys.Rev.A. 1993. Vol. 47. P. 3097-3104.
201. Glushkov A.V., Mansarliysky V.F., Khetselius O.Yu., Ignatenko A.V., Smirnov A.V., Prepelitsa G.P., Collisional shift of hyperfine line for thallium in an atmosphere of the buffer inert gas// Journal of Physics: C Series (IOP, UK). 2017. Vol.810. P.012027 (4p).
202. Mansarliysky V.F., Ternovsky E.V., Ignatenko A.V., Ponomarenko E.L., Optimized relativistic Dirac-Fock-Sturm approach to calculating polarizabilities and the hyperfine line shift and broadening for heavy atoms in the buffer gas //Photoelectronics. 2017. Vol.26. P.41-47.
203. Mansarliysky V.F., New relativistic approach to calculating the hyperfine line shift and broadening for heavy atoms in the buffer gas // Photoelectronics. 2016. Vol.25. P.73-78.
204. Khetselius O.Yu., Zaichko P.A., Smirnov A.V., Buyadzhi V.V., Ternovsky V.B., Florko T.A., Mansarliysky V.F.//Relativistic many-body perturbation theory calculation of the hyperfine structure and oscillator strengths parameters for some heavy elements atoms and ions/ Quantum Systems in Physics, Chemistry, and Biology. Series: Progress in Theoretical Chemistry and Physics, Eds. A.Tadjer, R.Pavlov, J.Marvani, E.Brändas, G.Delgado-Barrio (Springer). 2017. Vol.30. P.171-182.
205. Mansarliysky V.F., Ternovsky V.B., Gurskaya M.Yu., Svinarenko A.A., Theoretical studying spectra of ytterbium atom on the basis of relativistic many-body perturbation theory: Rydberg resonances//Photoelectronics. 2017. Vol.26. P.87-95.

206. Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Mansarliysky V.F., Lopatkin Yu.M., Florko T.A., Kovalenko O.A., Collisional shift of hyperfine line for rubidium in an atmosphere of the buffer inert gas//Journal of Physics: C Series (IOP, UK). 2014. Vol.548. P.012026 (5p.).
207. Khetselius O.Yu., Zaichko P.A., Mansarliysky V.F., Antoshkina O.A., The hyperfine structure and oscillator strengths parameters for some heavy elements atoms and ions: review of data by relativistic many-body perturbation theory calculation// Photoelectronics. 2016. Vol.25. P.48-55
208. Buyadzhi V.V., Glushkov A.V., Mansarliysky V.F., Ignatenko A.V., Svinarenko A.A., Spectroscopy of atoms in a strong laser field: New method to sensing AC Stark effect, multiphoton resonances parameters and ionization cross-sections//Sensor Electr. and Microsyst. Techn. 2015. Vol.12(4). P.27-36.
209. Bunyakova Yu.Ya., Florko T.A., Glushkov A.V., Mansarliysky V.F., Prepelitsa G.P., Svinarenko A.A, Studying photokinetics of the IR laser radiation effect on mixture of the CO₂-N₂-H₂O gases for different atmospheric models// Photoelectronics. 2016. Vol.25. P.68-72.
210. Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Mansarliysky V.F., Ambrosov S.V., Bunyakova Yu.Ya., Application of microsystem technology "Geomath" to modeling the balance of the angular moment of the earth, parameters of atmospheric processes and radio wave guides: III. Nonstationary theory//Sensor Electr. and Microsyst. Techn. 2013. Vol.10(1). P.22-28.
211. Glushkov A.V., Gurskaya M.Yu., Ignatenko A.V., Smirnov A.V., Mansarliysky V.F., Ternovsky E.V., Computational Code in Atomic and Nuclear quantum optics: Computing multi-photon resonances in a strong external laser field // Journal of Physics: C Series (IOP, UK). 2017. Vol. 872. in print (6p.).
212. Buyadzhi V.V., Zaichko P.A., Antoshkina O.A., Kulakli T.A., Svinarenko A.A., Mansarliysky V.F., Computing of radiation parameters for atoms and multicharged ions within relativistic energy approach: Advanced code // Journal of Physics: C Series (IOP UK). 2017. Vol.872. in print (7p.).

213. Glushkov A.V., Mansarliysky V.F., New relativistic gauge-invariant Dirac-Fock approach to calculation of atomic polarizabilities, van der Waals constants in potentials “heavy atoms- inert gas atom” //Abs. of 5th European Workshop “Quantum Systems in Chemistry and Physics”.-Uppsala (Sweden).-2000.-P.152.
214. Mansarliysky V.F., New relativistic gauge-invariant Dirac-Fock based approach to calculation of a collisional shift and broadening of hfs spectral lines for heavy atoms in atmosphere of inert gases// Abs.of 8th European Workshop “Quantum Systems in Chemistry and Physics”.- Spetses (Greece).-2003.-P.157.
215. Bunyakova Yu.Ya., Glushkov A.V., Mansarliysky V.F., Sakun T.N, New environmental sensors on basis of non-linear spectral effects: IR laser effect of kinetic atmosphere environment cooling //Abs. of 6th International Scientific and Technical Conference "Sensor Electronics and Microsystem Technologies" (with the Exhibition of sensors developments and industrial samples) "SEMST-6".- Odessa (Ukraine).-2014.-P.42.
216. Mansarliysky V.F., Khetselius O.Yu., Mischenko E.V., Shevchuk V.G., Interatomic potentials, collisional line shift and broadening for alkali atoms in an atmosphere of the buffer inert gas//Abs. of the International Conference on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology.- Odessa (Ukraine).- 2015.- P.30.
217. Mansarliysky V.F., Relativistic theory of collisional shift and broadening of spectral lines for complex atoms in an atmosphere of buffer gases//Abs. of the International Conference « Quantum Geometry, Dynamics and Spectroscopy.- Odessa (Ukraine).-2015.-P.21.
218. Mansarliysky V.F., The new optimized Dirac-Fock approach in theory of atomic spectra//Abs. of the International Conference on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology.- Odessa (Ukraine).- 2015.-P.95.
219. Buyadzhi V.V., Mansarliysky V.F., Glushkov A.V., Kuznetsova A.A., Khetselius O.Yu., Resonance phenomena in heavy He-Be-like multicharged ions collisions//Abs. of the 8th International Conference on the Physics of Highly Charged Ions (HCI 2016).-Kielce (Polland).-2016.-P.116 (PA50).

220. Glushkov A.V., Mansarliysky V.F., Khetselius O.Yu., Buyadzhi V.V., Florko T.A. Collisional shift and broadening of hyperfine lines for heavy atoms in an atmosphere of the buffer inert gas // Abs. of the 23rd International Conference on Spectral Lines Shapes.-Torun (Polland). 2016. P. 127.
221. Glushkov A.V., Mansarliysky V.F., Buyadzhi V.V., Khetselius O.Yu., Gurskaya M.Yu., Chaos-geometric attractor and quantum neural networks approach to simulation chaotic evolutionary dynamics of atomic collision systems//Abs. of International Conference “Perspectives in Nonlinear Dynamics” (PNLD 2016).-The Humboldt-University, Berlin (Germany).-2016.-P.P18.
222. Mansarliysky V.F., Buyadzhi V.V., Glushkov A.V., Kuznetsova A.A., Khetselius O.Yu., Resonance phenomena in heavy He-Rb-like ions collisions//Abs. of the 13th SPARC Topical Workshop Jagiellonian University.-Kraków (Poland).-2016.-P.P03.
223. Glushkov A.V., Gurskaya M.Yu., Khetselius O.Yu., Ignatenko A.V., Mansarliysky V.F., Smirnov A.V., Computational Code in Atomic and Nuclear quantum optics: computing multi- photon and autoionization resonances in a strong external electromagnetic field//Abs. of 28thIUPAP Conference on Computational Physics.-Gauteng (South Africa).-2016.-P.20 (ID-113)
224. Svinarenko A.A., Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Mansarliysky V.F. , Buyadzhi V.V., Smirnov A.V., Relativistic density functional theory with accounting for nuclear and radiation corrections for heavy atomic (nuclear) systems// XXI International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology.- Vancouver (BC, Canada).-2016.-P.58.
225. Mansarliysky V. F., Antoshkina O. A., Khetselius O. Yu., Quantization of states of the bispinor Dirac equation with special radiation potentials and parity nonconservation effect in heavy finite Fermi-system// Abstr.of International Conference “Geometry in Odessa-2016”.-Odessa (Ukraine).-2016.-P.9.
226. Glushkov A.V., Mansarliysky V.F., Gurskaya M.Yu., Dubrovskaya Yu.V., Svinarenko A.A., Spectroscopy of heavy quarkonia: Energy levels splitting and

relativistic corrections//Abs. of the International Nuclear Physics Conference.-
Adelaide (Australia).-2016.-P.ID472.

227. Mansarliysky V.F., Relativistic optimized Dirac-Fock approach to computing the spectral lines collisional shift and broadening for heavy atoms perturbed by the noble gas atoms //Abs. of the International Young Scientists (and workshop) Symposium on Optics of Multicharged Ions and New Ionic Technologies.-Odessa (Ukraine).-2016.-P.16.

ДОДАТОК

Список наукових праць, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Glushkov A.V., Mansarliysky V.F., Khetselius O.Yu., Ignatenko A.V., Smirnov A.V., Prepelitsa G.P. Collisional shift of hyperfine line for thallium in an atmosphere of the buffer inert gas// *Journal of Physics: C Series (IOP, UK)*. 2017. Vol.810. P.012027 (4p).
2. Mansarliysky V.F., Ternovsky E.V., Ignatenko A.V., Ponomarenko E.L. Optimized relativistic Dirac-Fock-Sturm approach to calculating polarizabilities and the hyperfine line shift and broadening for heavy atoms in the buffer gas // *Photoelectronics*. 2017. Vol.26. P.41-47.
3. Khetselius O.Yu., Zaichko P.A., Smirnov A.V., Buyadzhi V.V., Ternovsky V.B., Florko T.A., Mansarliysky V.F. Relativistic many-body perturbation theory calculation of the hyperfine structure and oscillator strengths parameters for some heavy elements atoms and ions//*Quantum Systems in Physics, Chemistry, and Biology. Series: Progress in Theoretical Chemistry and Physics*, Eds. A.Tadger, R.Pavlov, J.Marvani, E.Brändas, G.Delgado-Barrio (**Springer**). 2017. Vol.30. P.171-182.
4. Mansarliysky V.F. New relativistic approach to calculating the hyperfine line shift and broadening for heavy atoms in the buffer gas // *Photoelectronics*. 2016. Vol.25. P.73-78.
5. Buyadzhi V.V., Glushkov A.V., Mansarliysky V.F., Ignatenko A.V., Svinarenko A.A. Spectroscopy of atoms in a strong laser field: New method to sensing AC Stark effect, multiphoton resonances parameters and ionization cross-sections// *Sensor Electr. and Microsyst. Techn.* 2015. Vol.12(4). P.27-36.
6. Mansarliysky V.F., Ternovsky V.B., Gurskaya M.Yu., Svinarenko A.A. Theoretical studying spectra of ytterbium atom on the basis of relativistic many-

- body perturbation theory: Rydberg resonances//Photoelectronics. 2017. Vol.26. P.87-95.
7. Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Mansarliysky V.F., Lopatkin Yu.M., Florko T.A., Kovalenko O.A. Collisional shift of hyperfine line for rubidium in an atmosphere of the buffer inert gas//Journal of Physics: C Series (IOP, UK). 2014. Vol.548. P.012026 (5p).
 8. Khetselius O.Yu., Zaichko P.A., Mansarliysky V.F., Antoshkina O.A. The hyperfine structure and oscillator strengths parameters for some heavy elements atoms and ions: Review of data by relativistic many-body perturbation theory calculation// Photoelectronics. 2016. Vol.25. P.48-55.
 9. Bunyakova Yu.Ya., Florko T.A., Glushkov A.V., Mansarliysky V.F., Prepelitsa G.P., Svinarenko A.A. Studying photokinetics of the IR laser radiation effect on mixture of the CO₂-N₂-H₂O gases for different atmospheric models// Photoelectronics. 2016. Vol.25. P.68-72.
 10. Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Mansarliysky V.F., Ambrosov S.V., Bunyakova Yu.Ya. Application of microsystem technology "Geomath" to modeling the balance of the angular moment of the earth, parameters of atmospheric processes and radio wave guides: III. Nonstationary theory//Sensor Electr. and Microsyst. Techn. 2013. Vol.10(1). P.22-28.

**Список наукових праць, які засвідчують апробацію матеріалів
дисертації:**

11. Glushkov A.V., Mansarliysky V.F., New relativistic gauge-invariant Dirac-Fock approach to calculation of atomic polarizabilities, van der Waals constants in potentials "heavy atoms- inert gas atom" //Abs. of 5th European Workshop "Quantum Systems in Chemistry and Physics".-Uppsala (April 13-18, 2000, Sweden).-2000.-P.152.
12. Mansarliysky V.F., New relativistic gauge-invariant Dirac-Fock based approach to calculation of a collisional shift and broadening of hfs spectral lines for heavy atoms in atmosphere of inert gases// Abs.of 8th European Workshop "Quantum

- Systems in Chemistry and Physics”.- Spetses (August 30 –September 4, 2003 Greece).-2003.-P.157.
13. Bunyakova Yu.Ya., Glushkov A.V., Mansarliysky V.F., Sakun T.N, New environmental sensors on basis of non-linear spectral effects: IR laser effect of kinetic atmosphere environment cooling //Abs. of 6th International Scientific and Technical Conference "Sensor Electronics and Microsystem Technologies" (with the Exhibition of sensors developments and industrial samples) "SEMST-6".- Odessa (September 22 - October 03, Ukraine).-2014.-P.42.
 14. Mansarliysky V.F., Khetselius O.Yu., Mischenko E.V., Shevchuk V.G., Interatomic potentials, collisional line shift and broadening for alkali atoms in an atmosphere of the buffer inert gas//Abs. of the International Conference on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology.- Odessa (October 23-27, 2016, Ukraine).- 2015.-P.30.
 15. Mansarliysky V.F., Relativistic theory of collisional shift and broadening of spectral lines for complex atoms in an atmosphere of buffer gases//Abs. of the International Conference «Quantum Geometry, Dynamics and Spectroscopy.- Odessa (August 23-27, Ukraine).-2015.-P.21.
 16. Mansarliysky V.F., The new optimized Dirac-Fock approach in theory of atomic spectra//Abs. of the International Conference on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology.- Odessa (October 23-27, 2015, Ukraine).- 2015.-P.95.
 17. Buyadzhi V.V., Mansarliysky V.F., Glushkov A.V., Kuznetsova A.A., Khetselius O.Yu., Resonance phenomena in heavy He-Be-like multicharged ions collisions//Abs. of the 8th International Conference on the Physics of Highly Charged Ions (HCI 2016).-Kielce (September 11-16, 2016, Poland).-2016.-P.116 (PA50).
 18. Glushkov A.V., Mansarliysky V.F., Khetselius O.Yu., Buyadzhi V.V., Florko T.A. Collisional shift and broadening of hyperfine lines for heavy atoms in an atmosphere of the buffer inert gas // Abs. of the 23rd International Conference on Spectral Lines Shapes.-Torun (June 19-24, 2016, Poland). 2016. P. 127.

19. Glushkov A.V., Mansarliysky V.F., Buyadzhi V.V., Khetselius O.Yu., Gurskaya M.Yu., Chaos-geometric attractor and quantum neural networks approach to simulation chaotic evolutionary dynamics of atomic collision systems//Abs. of International Conference “Perspectives in Nonlinear Dynamics” (PNLD 2016).-The Humboldt-University, Berlin (July 24-29, 2016, Germany).-2016.-P.P18.
20. Mansarliysky V.F., Buyadzhi V.V., Glushkov A.V., Kuznetsova A.A., Khetselius O.Yu., Resonance phenomena in heavy He-Rb-like ions collisions//Abs. of the 13th SPARC Topical Workshop Jagiellonian University.-Kraków (16-20 September, 2016, Poland).-2016.-P.P03.
21. Glushkov A.V., Gurskaya M.Yu., Khetselius O.Yu., Ignatenko A.V., Mansarliysky V.F., Smirnov A.V., Computational Code in Atomic and Nuclear quantum optics: computing multi- photon and autoionization resonances in a strong external electromagnetic field//Abs. of 28th IUPAP Conference on Computational Physics.-Gauteng (July 10-14, South Africa).-2016.-P.20 (ID-113)
22. Svinarenko A.A., Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Mansarliysky V.F., Buyadzhi V.V., Smirnov A.V., Relativistic density functional theory with accounting for nuclear and radiation corrections for heavy atomic (nuclear) systems// XXI International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology.- Vancouver (July 02-09, 2016, BC, Canada).-2016.-P.58.
23. Mansarliysky V. F., Antoshkina O. A., Khetselius O. Yu., Quantization of states of the bispinor Dirac equation with special radiation potentials and parity nonconservation effect in heavy finite Fermi-system// Abstr.of International Conference “Geometry in Odessa-2016”.-Odessa (June 2-8, 2016, Ukraine).-2016.-P.9.
24. Glushkov A.V., Mansarliysky V.F., Gurskaya M.Yu., Dubrovskaya Yu.V., Svinarenko A.A., Spectroscopy of heavy quarkonia: Energy levels splitting and relativistic corrections//Abs. of the International Nuclear Physics Conference.- Adelaide (September 11-16, 2016, Australia).-2016.-P.ID472.
25. Mansarliysky V.F., Relativistic optimized Dirac-Fock approach to computing the spectral lines collisional shift and broadening for heavy atoms perturbed by the

noble gas atoms //Abs. of the International Young Scientists (and workshop)
Symposium on Optics of Multicharged Ions and New Ionic Technologies.-Odessa
(August 11-13, 2016, Ukraine).-2016.-P.16.