

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**



Ігнатенко Ганна Володимирівна

УДК 539.184: 539.192

**ТЕОРЕТИЧНА СПЕКТРОСКОПІЯ ТА ДИНАМІКА МОЛЕКУЛЯРНИХ
СИСТЕМ У ВІЛЬНОМУ СТАНІ ТА В ЗОВНІШНЬОМУ
ЕЛЕКТРОМАГНІТНОМУ ПОЛІ З УРАХУВАННЯМ ЕФЕКТІВ ХАОСУ**

01.04.05 – оптика та лазерна фізика

**Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук**

ОДЕСА – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Одеському державному екологічному університеті Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук, професор
Свинаренко Андрій Андрійович,
професор кафедри вищої та прикладної математики Одеського державного екологічного університету Міністерства освіти і науки України

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Кондратенко Петро Олексійович,
професор кафедри загальної і прикладної фізики Національного авіаційного університету (м. Київ),
Заслужений діяч науки і техніки України

Тюрін Олександр Валентинович,
доктор фізико-математичних наук, професор,
професор кафедри фінансів, банківської справи та страхування Одеського національного університету ім. І.І. Мечникова

доктор фізико-математичних наук, професор
Усов Валентин Валентинович,
професор кафедри технологічної і професійної освіти Південно-Українського національного педагогічного університету

Захист відбудеться “25” вересня 2021 р. о 14³⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д41.090.03 в Одеському державному екологічному університеті МОН України за адресою: 65016, м. Одеса, вул. Львівська, 15.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Одеського державного екологічного університету за адресою: 65016, м. Одеса, вул. Львівська, 15 та в мережі на сайті університету.

Автореферат розісланий “25” серпня 2021 р.

**В.о. ученого секретаря
спеціалізованої вченої ради Д 41.090.03,
доктор фізико-математичних наук, професор**



О.Ю. Хецеліус

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. На теперішній час оптика та спектроскопія звичайних молекулярних, а також комбінованих та гібридних фотон-атом-молекулярних систем, і, як її частина, фотоелектронна спектроскопія (ФЕС), відноситься до одного з напрямків сучасної оптики та спектроскопії, які інтенсивно розвиваються, що, по-перше, пов'язано з використанням у відповідних експериментальних дослідженнях принципово нових методів та технологій, зокрема, на основі нових потужних джерел лазерного випромінювання, по-друге, із різко зростаючим теоретичним та прикладним значенням відповідних даних щодо енергетичних та спектральних властивостей звичайних молекулярних (двоатомні та багатоатомні молекули), а також комбінованих та гібридних фотон-атом-молекулярних систем, тобто молекул у полі інтенсивного електромагнітного випромінювання для численних фізичних та інших додатків і застосувань. Звичайно до числа таких додатків відносять цілі комплекси завдань в сучасній атомній і молекулярній оптиці і спектроскопії, лазерній, гразерній фізиці та квантовій електроніці, астрофізиці й астроспектроскопії, навіть фізиці ядра та прискорювачів, фізиці плазми, у т.ч. діагностики низькотемпературної плазми, молекул атмосферних газів) та фізиці зіткнень, фізиці іонізованих газів тощо. Причому у більшості випадків до потрібної спектральної інформації відносяться як набори стандартних енергетичних та спектроскопічних характеристик молекул (потенціали іонізації та збудження, спектри збуджених станів, потенціальні енергетичні криві, спектроскопічні молекулярні сталі, дипольні моменти, параметри коливальної та ротаційної структури спектрів тощо), так і принципово нові параметри, що характеризують нові явища і ефекти за участю суттєво багатоелектронних атомних та молекулярних систем у зовнішньому електромагнітному полі, у тому числі характеристики оптичного хаосу, ймовірності кооперативних електронно-коливально-ротаційно-ядерних переходів при γ випромінюванні та поглинанні ядра в молекулах, взагалі, як повільних, так і швидких, як низько-, так і високоенергетичних процесів за участю електронів, фотонів, молекул.

Принципово новий напрямок у сучасній молекулярній спектроскопії пов'язаний із дослідженням нових принципів прецизійної діагностики як молекул атмосферних газів, взагалі низькотемпературної плазми, і так званої ультрахолодної (криогенної) плазми, причому інтерес до якої в останні роки набув безпрецедентного характеру. Справа у тому, що дослідження елементарних атомно-молекулярних процесів та несподіваних спектральних ефектів в ультрахолодній плазмі (зокрема, холодних димерів лужних атомів) вже привело як до зміни традиційних уявлень про механізми й типи хімічного зв'язку у молекулах, так і до виникнення резонансних станів у досить складних молекулярних спектрах. Всі нові можливі застосування холодних молекулярних систем потребують знання основних спектральних властивостей, зокрема, даних про міжатомні потенціали, потенціальні енергетичні криві, молекулярні сталі, ймовірності процесів радіаційного та безрадіаційного розпаду молекулярних

станів тощо. Також слід особливо прокоментувати можливі нові ефекти спектроскопії молекулярних систем в інтенсивному електромагнітному полі, які супроводжуються феноменом детерміністичного оптичного хаосу, лазерної (гравітаційної) електрон- γ -ядерної спектроскопії багатоелектронних молекулярних систем. Проблематика з оптичним квантовим хаосом раніше розглядалася виключно з точки зору теорії та динаміки класичних систем. На теперішній час являється принципово актуальним розвиток відповідних послідовних квантових теорій оптичного хаосу для молекулярних систем в інтенсивному електромагнітному полі. Звичайно заслуговують на обов'язковий додатковий аналіз і можливості подальшого дослідження: передбачення властивостей нових гібридних молекулярних систем, відкриття нових особливостей елементарних атомно-молекулярних процесів у кріогенній плазмі, нових оптичних та спектральних явищ та ефектів в молекулярній спектроскопії, індукованих зовнішнім лазерним випромінюванням тощо.

Сучасна молекулярна оптика та спектроскопія має у своєму теоретичному та обчислювальному арсеналі досить величезну кількість різноманітних теоретичних підходів до обчислення енергетичних та спектроскопічних характеристик молекул (потенціали іонізації та збудження, спектри збуджених станів, потенціальні енергетичні криві, спектроскопічні молекулярні сталі, дипольні моменти, параметри коливальної та ротаційної структури спектрів тощо). Серед них особливо слід відзначити та виділити такі відомі потужні й послідовні підходи як методи самоузгодженого поля типу Hartree-Fock-Roothaan (HFR), Hartree-Fock-Slater (HFS), X_α -метод, у багато- та навіть мега-конфігураційних версіях, метод функціоналу густини (DFT) у багаточисленних реалізаціях, метод функцій Гріна (GF), coupled-cluster theories (CCT; метод зв'язаних кластерів), методу валентних зв'язків (RCI-VB) з конфігураційною взаємодією і різноманітні версії формалізму теорії збурень (PT) тощо. Для більшості з вказаних методів, крім нерелятивістських версій, розвинуті та реалізовані й релятивістські методології. Особливо відзначимо програму BERTHA, яка втілює нову релятивістську теорію для молекулярних структур на принципах квантової електродинаміки. Це призводить до досить простої та прозорої форми самоузгоджених рівнянь типу Dirac-Hartree-Fock-Breit (DHFV) разом з алгоритмами обчислення молекулярних властивостей, поправок на електронну кореляцію та ефектів квантової електродинаміки вищого порядку. Рівняння DHFV вирішуються прямим методом, заснованим на релятивістському узагальненні алгоритму McMurchie-Davidson для молекулярних інтегралів, що зберігає обчислювальні потужності, особливо у порівнянні з нерелятивістськими обчисленнями. Слід також зазначити, що метод зв'язаних кластерів в останні роки отримав широке використання та став потужним теоретичним інструментом для впровадження миттєвих ефектів електронної кореляції, які не включені в наближення середнього поля. Тим не менше, не дивлячись на досить видатні результати, отримані на основі перелічених підходів, їх застосування для розв'язання нових класів молекулярної оптики та спектроскопії (див. вище), а також обчислення стандартних наборів молекулярних сталих, параметрів для молекул, у

разі наявності зовнішнього електромагнітного поля, зіштовхується із цілим рядом труднощів. Принципово важливими тут стають як традиційні проблеми, пов'язані з прецизійним урахуванням багато-квазічастинкових (QP) обмінно-кореляційних ефектів, якість використаних базисів електронних орбіталей, безумовним виконанням принципу калібрувальної інваріантності в обчисленнях характеристик молекулярних систем, так і нові проблеми, пов'язані з необхідністю розробки нових послідових, адекватних квантово-механічних підходів до обчислення характеристик молекул у відповідних (напр., оптично-кооперативних процесах та явищах, у тому числі, за участю зовнішнього поля лазерного випромінювання) явищах оптичного хаосу тощо.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження, виконані в роботі, увійшли в плани та звіти НДР Одеського державного екологічного університету (2010-2021): 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, квантової 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, 2011-2015), “Розвиток та застосування нових обчислювальних методів в задачах математичної фізики, теорії ядра та адронних атомів, квантової геометрії” (№ держр. 0114U005145, 2014-2018рр.), “Розвиток та застосування нових методів обчислювальної математики, математичної фізики в задачах теоретичної квантової оптики, атомної, молекулярної спектроскопії”, № держр. 0116U002097, 2016-2020рр.), “Розрахунок енергетичних та спектроскопічних характеристик рідбергівських атомів та багатозарядних іонів на основі релятивістської багаточастинкової теорії збурень” (2019-2023), “Розвиток та застосування хаос-геометричних та квантово-динамічних методів дослідження спектрів і динаміки лазерних систем та приладів надвисокочастотної електроніки” (2019-2023), а також проектів фундаментальних досліджень МОН України: “Прогнозування стану і безпеки навколишнього середовища з урахуванням антропогенного, радіоактивного забруднення, радіаційно-екологічних наслідків аварій на АЕС: Нові моделі і технології” (№ держр. 0115U000632, 2015-2017рр.), “Комплекс нових стохастично-гідродинамічних та атомно-діагностичних моделей моніторингу антропогенного забруднення атмосфери промислових міст та “Green City” технологія” (№ держр. 0117U000622, 2017-2019рр.).

Мета і задачі дослідження. Метою є розробка теоретичних основ нової кооперативної спектроскопії та нелінійної квантової динаміки молекулярних систем у вільному стані та в інтенсивному зовнішньому електромагнітному полі з урахуванням ефектів кореляції, хаосу та кооперативних переходів, розвитку нового послідовного, прецизійного підходу до розрахунку електронної структури, енергетичних та спектральних параметрів, коливальної структури фотоелектронних спектрів, кооперативних електрон- γ -коливально-ротаційно-

ядерних переходів в спектрах молекул, моделювання хаотичної динаміки двоатомних молекул у зовнішньому електромагнітному полі.

Для досягнення мети були сформульовані такі наукові задачі:

- розробити новий кооперативний теоретичний підхід до розрахунку електронної структури, енергетичних та спектральних параметрів, коливальної структури в фотоелектронних спектрах молекул, який базується на стандартному формалізмі методу GF і квазічастинковій Фермі-рідинній теорії функціонала густини;
- розробити нові процедури забезпечення послідовного урахування складних обмінно-кореляційних ефектів, у т.ч., ефектів поляризаційної взаємодії, екранування валентних квазічастинок, енергетичної залежності масового оператора квазічастинок тощо;
- розвинути та реалізувати нові ефективні процедури обчислення вертикальних потенціалів іонізації, спектроскопічних факторів, сталих зв'язку, параметрів коливальної структури фотоелектронних спектрів двоатомних молекул;
- розвинути нову версію формалізму багаточастинкової теорії збурень із оптимізованим QR наближенням DFT та послідовним, прецизійним врахуванням складних багаточастинкових обмінно-поляризаційних поправок;
- розробити та реалізувати процедуру побудови оптимізованого одно-QR уявлення та відповідно оптимізованих базисів квазічастинкових орбіталей за умови максимального дотримання принципу калібрувальної інваріантності;
- провести тестові обчислення енергетичних параметрів атомних систем (з метою перевірки якості базису орбіталей, ефективності нових схем врахування обмінно-кореляційних поправок), зокрема, амплітуд, сили осциляторів для ряду переходів для Na-подібних атомних іонів, атомів лужних елементів, спектроскопічних факторів F^* для зовнішніх оболонок ряду атомів;
- провести обчислення енергій зв'язку, рівноважних відстаней, спектроскопічних факторів, вертикальних потенціалів іонізації, констант зв'язку та коливальної структури фотоелектронних спектрів ряду молекулярних систем, зокрема, двоатомних молекул C_2 , N_2 , O_2 , F_2 , CO , CH , HF тощо;
- розвинути нову версію квантово-механічного підходу в спектроскопії кооперативних електрон- γ -коливально-ротаційно-ядерних переходів в спектрах дво- і багатоатомних молекул при випромінюванні (поглинанні) γ -кванта ядром;
- розробити новий підхід до обчислення ймовірностей коливально-ротаційно-ядерних переходів при γ випромінюванні (поглинанні) ядра в молекулі, в межах квазічастинкової версії методу функціонала густини Кона-Кема;
- провести обчислення спектрів гамма випромінювання і поглинання ядром для молекул $H^{127}I$, $H^{79}Br$, деяких димерів лужних атомів, деяких п'ятиатомних молекул;
- розробити новий неемпіричний підхід до обчислення енергетичних, поляризаційних параметрів двоатомних молекул в інтенсивному електромагнітному полі у наближенні функціонала густини;

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

- провести обчислення спектральних параметрів, динамічних, топологічних інваріантів для молекул ZrO, PbO, GeO у лінійно поляризованому полі високої інтенсивності (до 28 ГВт/см²).

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

Об'єкт дослідження – теоретична молекулярна оптика та спектроскопія, дво- та багатоатомні молекулярні системи.

Предмет дослідження – теоретична спектроскопія та динаміка молекулярних систем у вільному стані та в зовнішньому електромагнітному полі з урахуванням ефектів міжелектронних кореляцій, хаосу, кооперативних процесів;

Методи дослідження: методи квантової оптики та молекулярної спектроскопії, квантової механіки, квантової теорії поля, квантової електродинаміки, квантової теорії випромінювання; методи математичної фізики та обчислювальної математики, теорії хаосу та динамічних систем тощо.

Наукова новизна отриманих результатів пов'язана із розвитком нового наукового напрямку в теоретичній молекулярній оптиці та спектроскопії, зокрема, теоретичної кооперативної спектроскопії та нелінійної квантової динаміки молекулярних систем у вільному стані та в інтенсивному зовнішньому електромагнітному полі з урахуванням ефектів кореляції, хаосу та комбінованих е-γ-коливально-ротаційно-ядерних переходів, і полягає у наступному:

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

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

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

4. Вперше розвинутий новий формалізм багаточастинкової теорії збурень з оптимізованим квазічастинковим фермі-рідинним наближенням DFT до опису

електронної структури молекул, включаючи врахування релятивістських поправок до енергії двоатомних молекул у наближенні Брейта-Паулі, і в її рамках вперше розвинуто нову ефективну процедуру побудови оптимізованого одно-квазічастинкового уявлення й відповідно оптимізованих базисів квазічастинкових орбіталей за умови максимального дотримання фундаментального принципу калібрувальної інваріантності;

5. На основі нового комбінованого підходу функцій Гріну та квазічастинкової версії DFT та теорії збурень проведені обчислення енергій зв'язку, рівноважних відстаней, спектроскопічні фактори остовних (F_{sp}^c) і валентних оболонки (F_{sp}^v) для молекул C_2 , N_2 , O_2 , F_2 , а також димерів інертних газів Ar, Kr, Xe тощо, й показано, що внески як більш вагомих внутрішньо-остовних кореляцій, так й внутрішньо-валентних є надто важливими для досягнення адекватного ступеню опису параметрів молекул; також аналіз отриманих даних вказує на наявність сильних кореляційних ефектів для важких молекул, зокрема, можливу колективізацію оболонки $n\delta^2_g$, наявність «тіньових» станів в молекулах, з якими відбувається сильне змішування і яким передається сила вихідного рівня, «частина спектрофактору» ($1-F_{sp}$).

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

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

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

9. Вперше розвинуто нову теорію обчислення спектра γ -випромінювання і поглинання ядра в молекулярних системах, ймовірностей коливально-ядерних переходів при γ -випромінюванні (поглинанні) ядра в молекулі, яка базується на використанні оптимізованої фермі-рідинної версії методу функціонала густини Кона-Кема для опису електронної структури молекул;
10. Вперше отримано прецизійні дані для спектрів гамма-випромінювання і поглинання ядра (ймовірності коливально-ротаційно-гамма-ядерних переходів), зокрема, для молекул H^{127}I (енергія гамма-переходу в ядрі ^{127}I : $E^{(0)}_{\gamma}=203$ keV), H^{79}Br (енергія гамма-переходу в ядрі ^{79}Br $E^{(0)}_{\gamma}=217$ keV), ^{85}Rb ^{133}Cs , (енергія гамма-переходу в ядрі ^{133}Cs $E^{(0)}_{\gamma}=81$ keV) та інших, причому на прикладі димерів лужних елементів вказано на принципово нові можливості розвитку кооперативної лазерної e - γ -коливально-ротаційно-ядерної спектроскопії ультрахолодних (криогенна рідбергівська плазма) лужних атомів та димерів у рідбергівських станах;
11. Вперше в рамках нового підходу отримані прецизійні дані для ймовірностей коливально-ротаційно-ядерних переходів при γ -випромінюванні та поглинанні ядром ^{188}Os ($E^{(0)}_{\gamma}=155$ keV) у молекулі OsO_4 і при γ -випромінюванні і поглинанні ядром ^{191}Ir ($E^{(0)}_{\gamma}=82$ keV) у молекулі IrO_4 ; причому частина спектральних даних отримано взагалі вперше;
12. Розвинуті нові методи обчислення спектрів гамма-випромінювання і поглинання ядром в дво- та багато-атомних молекулах у сукупності закладають основи нового напрямку в теоретичній спектроскопії молекул, що лежить на стику квантової теорії випромінювання, спектроскопії молекул, атомної оптики і теорії ядра, а саме: лазерної (разерної, гразерної) електрон- γ -ядерної спектроскопії молекул.
13. Вперше в спектроскопії молекул у зовнішньому електромагнітному полі розроблений новий підхід до обчислення енергетичних, та поляризаційних параметрів двоатомних молекул в інтенсивному електромагнітному полі з використанням теорії нестационарного рівняння Шредінгера з потенціалом двоатомних молекул у наближенні функціоналу густини;
14. Вперше представлені нові дані стосовно енергетичних та спектральних параметрів двоатомних молекул GeO , ZrO , PbO , часових серій рядів населеності коливальних рівнів, наведеної поляризації для GeO , ZrO , PbO в лінійно поляризованому електромагнітному полі інтенсивності до 28 Гвт/см²;
15. Вперше розвинуто нову комбіновану версію квантово-динамічного формалізму на основі нестационарної теорії рівняння Шредінгера в наближенні DFT та апарату аналізу, моделювання, прогнозування часових рядів поляризаційних та інших характеристик молекул з використанням методів теорії хаосу та динамічних систем (тест Gottwald-Melbourne, метод кореляційного інтегралу, фрактальний та мультифрактальний формалізм, алгоритми середньої взаємної інформації, хибних найближчих сусідів, сурогатних даних, методи аналізу на основі показників Ляпунова, ентропії Колмогорова, спектра потужності, моделі нелінійного прогнозу на основі алгоритмів оптимізованих передбачених траєкторій, B-сплайнових апроксимацій) та застосовано до моделювання хао-

тичної динаміки двоатомних молекул в інтенсивному електромагнітному полі з імплементацією в нестационарну теорію;

16. Представлені нові дані обчислень параметрів молекулярної динаміки, динамічних та топологічних інваріантів (кореляційна розмірність, розмірність вкладення, розмірність Каплана-Йорка, показники Ляпунова, ентропія Колмогорова і т.д.) для низки молекулярних двоатомних систем GeO, ZrO, PbO в лінійно поляризованому електромагнітному полі інтенсивності до 28 ГВт/см², причому для молекул ZrO, PbO вперше відкрито явище хаосу (наявність низько-вимірнього атратора) у часових серіях поляризації в лінійно поляризованому електромагнітному полі.

Практичне значення отриманих результатів. Розвинені в роботі нові методи до опису широкого набору різних спектральних характеристик, явищ і ефектів за участю суттєво багатоелектронних атомних та молекулярних систем у різних класах завдань теоретичної атомно-молекулярної спектроскопії і отримані вперше в переважній більшості нові спектроскопічні дані щодо потенціалів іонізації, сталих зв'язку та параметрів коливальної структури ФЕС ряду молекул, ймовірностей коливально-ротаційно-ядерних переходів при γ -випромінюванні та поглинанні ядра в молекулі для випадків як повільних, так і швидких, як низько-, так і високоенергетичних процесів за участю електронів, фотонів, молекул, що представляє очевидний колосальний інтерес для безлічі додатків у сучасній атомній і молекулярній оптиці і спектроскопії, лазерній фізиці й квантовій електроніці, астрофізиці й астроспектроскопії, навіть фізиці ядра й прискорювачів, фізиці плазми, фізиці зіткнень, фізиці іонізованих газів і т.і. Нові ефекти спектроскопії молекул в інтенсивному електромагнітному полі, які супроводжуються феноменом детерміністичного оптичного хаосу та лазерна (разерна, гразерна) електрон- γ -ядерна спектроскопія багатоелектронних молекулярних систем відкривають можливості розвитку принципово нових методів експериментального й теоретичного (на рівні комп'ютерного моделювання) фундаментальних характеристик в цілому атомно-молекулярних систем, зокрема, ядер у складі таких систем, нових методів зондування просторової структури молекулярних орбіталей, діагностику (наприклад, на основі таких технологій типу тритієвого зонду), перевірки різних теоретичних моделей у квантовій фізиці (оптиці та спектроскопії) молекул. Звичайно варто вказати і на можливості подальшого розвитку нових підходів у створенні та передбаченні властивостей нових гібридних молекулярних систем, відкритті нових особливостей елементарних атомно-молекулярних процесів, нових оптичних та спектральних явищ та ефектів в молекулярній оптиці та спектроскопії, індукованих зовнішнім лазерним (разерним, гразерним) випромінюванням тощо.

Особистий внесок здобувача. Всі наукові результати, представлені в дисертації, положення та висновки, що становлять основний зміст дисертації, отримані автором самостійно. Основу дисертаційної роботи складають публікації у фахових виданнях України та зарубіжних спеціалізованих виданнях [1-64]. У більшості з цих статей автор особисто формулювала задачі та завдання,

обґрунтовувала вибір об'єктів досліджень, розвивала теорії та виконувала обчислення і формулювала основні висновки. У статтях [5,9, 17,34] автор спільно з науковим конс. проф. А. Свиначенком брала участь у постановці задачі, проведенні розрахунків, інтерпретації отриманих результатів, підготовці публікацій. У публікаціях [18,19,31] автор приймала участь у проведенні розрахунків, інтерпретації отриманих результатів, частковій підготовці публікацій та доповідей для конференцій. В [2,8,24] автору належать тільки дані, які стосуються виключно спектроскопії молекулярних систем та методів обчислення молекул. Взагалі, всі представлені в роботі методи, результати, спектральні дані, що мають безпосереднє відношення до теоретичної кооперативної спектроскопії та нелінійної квантової динаміки молекулярних систем у вільному стані та в інтенсивному зовнішньому електромагнітному полі з урахуванням ефектів кореляції, хаосу та комбінованих e - γ -коливально-ротаційно ядерних переходів отримані автором особисто та складають основи нового наукового напрямку в оптиці та спектроскопії молекул.

Апробація результатів дисертації. Головні результати роботи були представлені - обговорювались на таких наукових конференціях, конгресах, школах: 4th International Scientific and Technical Conference "Sensor Electronics and Microsystem Technologies" (Odessa, Ukraine, 2010); 5th Chaotic Modeling and Simulation International Conference (CHAOS 2012, Athens, Greece); International Conference "Geometry in Odessa – 2012 (Odessa, Ukraine, 2012.); The XIX International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology. (Taipei, Taiwan, China, 2014); 22nd International Conference on Spectral Line Shapes (UT Space Institute, Tennessee, USA, 2014); XXVI IUPAP Conference on Computational Physics (Boston, Massachusetts, USA, 2014); XX International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology (Varna, Bulgaria, 2015); XXIX International Conference on Photonic, Electronic, and Atomic Collisions (ICPEAC, Toledo, Spain, 2015); International Conference on Quantum Geometry, Dynamics and Spectroscopy (Odessa, Ukraine, 2015); International Nuclear Physics Conference (Adelaide, Australia, 2016); 5th Heavy Ion Accelerator Symposium for Fundamental and Applied Research (INCP Satellite, Canberra, Australia, 2016); 8th International Conference on the Physics of Highly Charged Ions (HCI 2016; Kielce, Poland, 2016); 13th SPARC Topical Workshop Jagiellonian University (Kraków, Poland, 2016); 23rd International Conference on Spectral Line Shapes (Torun, Poland, 2016); International Young Scientists (and workshop) Symposium on Optics of Multicharged Ions and New Ionic Technologies (Odessa, Ukraine, 2016); 28th IUPAP Conference on Computational Physics (Gauteng, South Africa, 2016); International Conference "Geometry in Odessa-2016" (Odessa, Ukraine, 2016); XXI International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology (QSCP-XXI; Vancouver, BC, Canada, 2016); 29th IUPAP Conference on Computational Physics (Paris, France, 2017), International Conference on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Mathematics (QSCPM-2018; Odessa, Ukraine, 2018); XXX IUPAP Conference on Computational Physics (Davis, USA, 2018); International Conference on Spectral Line Shapes (ICSLS, Dublin, Ireland, 2018); 50th

Anniversary Conference of European Group on Atomic Systems (Torun, Poland, 2018); 23rd International Workshop on Quantum Systems In Chemistry, Physics, and Biology (QSCP-XXIII, Kruger Park, South Africa, 2018); 31st International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC 2019, Deauville, France, 2019); 15th International Conference “Dynamical Systems - Theory and Applications” (Lodz, Poland, 2019); XXIV International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology (QSCP-XXIV; Odessa, Ukraine, 2019; здобувач був членом оргкомітету); IV International Conference “Advances in Atomic, Nuclear and Laser Optics and Spectroscopy” (Odessa, Ukraine, 2020), а також та наукових семінарах інституту математики, фізики та інформатики і науково-дослідного інституту фізики Одеського національного університету ім. І. Мечникова, Національного університету “Одеська політехніка”, Одеського державного екологічного університету, а також Технічного університету Софії (Болгарія), Торунь (Польща), International Centre on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology (Odessa), International Centre on Quantum Optics & Laser Physics (Odessa), тощо.

Публікації. Основні наукові результати дисертаційної роботи повною мірою викладено у 64 наукових публікаціях, зокрема, 36 статтях у наукових фахових вітчизняних та високо рейтингових міжнародних журналах та виданнях, у т.ч., видавництва Springer (у т.ч. тих, що входять до науко-метричних баз Scopus and Web of Science), 2 колективних монографіях та 26 тезах і матеріалах доповідей на міжнародних наукових конференціях, конгресах, симпозіумах та школах.

Структура та об’єм дисертації. Дисертація складається зі вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел та додатку (списку робіт здобувача за темою дисертації). Загальний об’єм дисертації складає 345 сторінок, об’єм основного тексту - 265 сторінок. Робота ілюстрована 14 рисунками та містить 55 таблиць. Список використаних джерел складає 350 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовується актуальність роботи, формулюються мета дисертаційної роботи, задачі дослідження, конкретизуються, наукова та практична значущість роботи, вказана апробація результатів дисертації тощо.

В першому розділі наданий докладний огляд методів сучасної теоретичної оптики та спектроскопії молекул, наведено аналіз основних найбільш потужних методів обчислення енергетичних та спектроскопічних параметрів молекул, потенційних кривих енергії, молекулярних сталих, параметрів коливальної структури фотоелектронних спектрів, а також характеристик кооперативних лазерних електрон-гамма-коливально-ротаційно-ядерних переходів в спектрах молекул, проаналізовані їх переваги а також основні недоліки, серед яких ключовими є недотримання принципу калібрувальної інваріантності в обчисленнях енергетичних та спектроскопічних параметрів молекул, ефективність процедур урахування обмінно-кореляційних ефектів, якість базисів електронних орбіталей тощо.

В другому розділі викладені основи нового кооперативного теоретично-

го підходу до обчислення електронної структури, енергетичних та спектральних параметрів, коливальної структури в фотоелектронних спектрах молекул, який базується на стандартному формалізмі методу GF (пр.2.2) і QP Фермірідинній теорії DFT (пр.2.3) із забезпеченням кількісно послідовного та кількісно прецизійного урахування складних обмінно-кореляційних ефектів, у тому числі, ефектів поляризаційної взаємодії, екранування валентних квазічастинок, енергетичної залежності масового оператора квазічастинок тощо. Ключовою характеристикою, що містить інформацію про коливальну структуру молекулярної системи, а також потенціал іонізації є густина зайнятих станів:

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

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

Гамільтоніан молекули має стандартний вид:

$$H = T_E(\partial/\partial x) + T_N(\partial/\partial X) + U(x, X), \quad (2)$$

де T_E - оператор кінетичної енергії для електронів, T_N - оператор кінетичної енергії для ядер, оператор U представляється у вигляді суми:

$$U(x, X) = U_{EE}(x) + U_{NN}(X) + U_{EN}(x, X), \quad (3)$$

де x позначає електронні координати, X - ядерні координати, а потенціал U_{EE} описує кулонівську взаємодію між електронами. У представленні чисел заповнення шуканий гамільтоніан має вигляд:

$$H = H_{EN}(R, \theta_0) + U_{NN}(R, \theta_0) + T_N(\partial/\partial R), \quad (4)$$

$$H_{EN} = \sum_i \epsilon_i(R) a_i^\dagger a_i + \frac{1}{2} \sum V_{ijkl}(R) a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k - \sum_{ij} \sum_{k \in f} [V_{ikkj}(R)] a_i^\dagger a_j, \quad (5a)$$

$$V_{ijkl} = \langle ij | e^2 | r - r' |^{-1} | kl \rangle. \quad (5b)$$

тут $\epsilon_i(R)$ - одночасткові енергії; індекс f відповідає системі орбіталей, зайнятих в основному стані молекули. В адіабатичному наближенні можна представити власні функції гамільтоніана H в вигляді додатку $|x, R, \theta_0\rangle_E \times |R\rangle_N$, і потім виконати розкладання для $\epsilon_i(R)$, $V_{ijkl}(R)$, і $U_{NN}(R, \theta)$ біля значення координати R_0 , залишаючи оператори a_i і a_i^\dagger незмінними. З використанням безрозмірних нормальних координат Q_s , гамільтоніан молекули можна розписати у стандартному вигляді, який береться як стартовий при побудові нової теорії:

$$H = H_E + H_N + H_{EN}^{(1)} + H_{EN}^{(2)}, \quad (6a)$$

$$H_N = \hbar \sum_{s=1}^M \omega_s (b_s^\dagger b_s + \frac{1}{2}), \quad (6b)$$

$$H_E = \sum_i \epsilon_i(R_0) a_i^\dagger a_i + \frac{1}{2} \sum V_{ijkl}(R_0) a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k - \sum_{i,j} \sum_{k \in f} [V_{ikjk}(R_0) - V_{ikkj}(R_0)] a_i^\dagger a_j, \quad (6c)$$

$$H_{EN}^{(1)} = 2^{-1/2} \sum_{s=1}^M \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial Q_s} \right)_0 (b_s + b_s^\dagger) [a_i^\dagger a_i - n_i] + \frac{1}{4} \sum_i \sum_{s,s'=1}^M \left(\frac{\partial^2 \epsilon_i}{\partial Q_s \partial Q_{s'}} \right)_0 (b_s + b_s^\dagger) (b_{s'} + b_{s'}^\dagger) [a_i^\dagger a_i - n_i], \quad (6d)$$

$$Q_s = (1/\sqrt{2})(b_s + b_s^\dagger), \partial / \partial Q_s = (1/\sqrt{2})(b_s - b_s^\dagger). \quad (7)$$

де H_E описує рух електронів при фіксованих ядрах молекули; H_N - рух ядер у міжатомному потенціалі (у гармонічному наближенні), $H_{EN}^{(1)}$ - зв'язок між рухом електронів і ядер; $H_{EN}^{(2)}$ - змінення взаємодії між електронами із-за зв'язку з ядерним рухом; R_0 - рівноважна відстань у молекулі ω_s - частоти; b_s, b_s^\dagger - оператори знищення і народження коливальних квантів; Тоді одноквазічастинковий 1QP гамільтоніан та густина зайнятих станів є відповідно:

$$H_0 = \sum_i \epsilon_i(R_0) a_i^\dagger a_i + \sum_{s=1}^M \hbar \omega_s (b_s^\dagger b_s + \frac{1}{2}) + \sum_{s=1}^M \sum_i 2^{-1/2} \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial Q_s} \right) [a_i^\dagger a_i - n_i] (b_s + b_s^\dagger)_0 + \sum_{s,s'=1}^M \sum_i \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 \epsilon_i}{\partial Q_s \partial Q_{s'}} \right)_0 [a_i^\dagger a_i - n_i] (b_s + b_s^\dagger) (b_{s'} + b_{s'}^\dagger). \quad (8)$$

$$N_k^0(\epsilon) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\hbar^{-1}\epsilon t} \langle \Phi_0 | a_k^\dagger(0) a_k(t) | \Phi_0 \rangle, \quad a_k(t) = e^{i\hbar^{-1}H_0 t} a_k e^{-i\hbar^{-1}H_0 t}. \quad (9)$$

де сталі зв'язку: $g_s^i = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial Q_s} \right)_0, \quad \gamma_{ss'}^i = \pm \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 \epsilon_i}{\partial Q_s \partial Q_{s'}} \right)_0. \quad (10)$

Прямий розрахунок $N_k(\epsilon)$ як уявної частини відповідної функції Гріна неявно включає і визначення вертикального потенціалу іонізації V.I.P.:

$$(V.I.P.)_k = -(\epsilon_k + F_k), \quad F_k = \sum_{kk} (-(V.I.P.)_k) \approx \frac{1}{1 - \partial \sum_{kk}(\epsilon_k) / \partial \epsilon} \sum_{kk}(\epsilon_k) \quad (11)$$

Щоб знайти \sum_{kk} , звичайно треба використовувати діаграмний метод; g_l тоді є

$$g_l \approx \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\partial \epsilon_k}{\partial Q_l} \frac{1 + q_k (\partial / \partial \epsilon) \sum_{kk} [-(V.I.P.)_k]}{1 - (\partial / \partial \epsilon) \sum_{kk} [-(V.I.P.)_k]}, \quad (12)$$

Якщо : $\rho_k = \left\{ 1 - \frac{\partial}{\partial \epsilon} \sum_{kk} [-(V.I.P.)_k] \right\}^{-1}$ тоді:

$$g_l \approx g_l^0 [\rho_k + q_k (\rho_k - 1)], \quad g_l^0 = \pm 2^{-1/2} \partial \epsilon_k / \partial Q_l. \quad (13)$$

Далі в підрозділі 2.3 викладені ключових положення квазічастинкової (QP) фермі-рідинної версії DFT, перші елементи якої були запропоновані у відомих

роботах Glushkov (Opt.Spectr.1989; IJQC, 2004). Основний елемент новизни полягає у побудові комбінованої версії методу GFта квазічастинкової версії DFT для молекулярних систем, отримавши в підсумку новий метод опису коливальної структури фотоелектронних спектрів молекул. В межах QP-DFT теорії лагранжіан молекули визначається як функціонал QP густин :

$$\begin{aligned} v_0(r) &= \sum_{\lambda} n_{\lambda} |\Phi_{\lambda}(r)|^2, \\ v_1(r) &= \sum_{\lambda} n_{\lambda} |\nabla\Phi_{\lambda}(r)|^2, \\ v_2(r) &= \sum_{\lambda} n_{\lambda} [\Phi_{\lambda}^* \Phi_{\lambda} - \Phi_{\lambda} \Phi_{\lambda}^*]. \end{aligned} \quad (14)$$

Густини v_0 та v_1 подібні електронної густини типу HFR і густини кінетичної енергії відповідно; густина v_2 не має аналога в теорії типу HFR або стандартної теорії Kohn-Sham і з'являється внаслідок врахування енергетичної залежності масового оператора Σ . Відповідні похідні від лагранжіану молекули визначаються як $\Sigma_i = -\delta\mathcal{L}_q^{\text{int}} / \delta v_i$, зокрема,

$$\partial\Sigma / \partial\varepsilon = \beta_{02} \delta V_{XC} / \delta v_0 \cdot v_0 + \beta_{12} \delta V_{XC} / \delta v_1 \cdot v_1 + \beta_{22} \delta V_{XC} / \delta v_2 \cdot v_2. \quad (15)$$

В теорії QP-DFT β_{ik} аналогічні сталим відомої теорії кінцевих фермі-систем Мігдала. Для розрахунків далі пропонується в якості обмінно-кореляційного потенціалу V_{XC} використовувати суму кореляційного потенціалу типу Gunnarsson-Lundqvist з обмінним потенціалом Kohn-Sham. В рамках теорії співвідношення між Σ_i і спектроскопічним фактором F_{sp} атомної або молекулярної системи (визначається як:

$$F_{sp} = \left\{ 1 - \frac{\partial}{\partial\varepsilon} \sum_{kk} [-(V.I.P.)_k] \right\}. \quad (16)$$

Неважко побачити, що це визначення фактично відповідає визначенню полюса функції Гріна. Далі фактично в рамках нового комбінованого підходу функцій Гріну та квазічастинкової версії теорії QP-DFT показано, що густина станів, яка описує коливальну структуру в молекулярних фотоелектронних спектрах, з прийнятною точністю апроксимується з використанням декількох констант зв'язку вже в 1-QP DFT наближенні, при цьому на відміну від звичайної версії методу GF(де потрібно обчислювати суми другого порядку ТЗ, що, як правило, призводить до досить високої погрішності при обчисленні молекулярних параметрів) обчислювальна процедура в нашому підході істотно спрощена за рахунок використання наближення функціоналу густини.

В третьому розділі розвинута нова версія формалізму багаточастинкової теорії збурень з оптимізованим квазічастинковим фермі-рідинним наближенням функціоналу густини. Базовими, як і в стандартному методі DFT Kohn-Sham, є 1-QP рівняння у декілька зміненому вигляді:

$$[-1/2 \cdot \Delta_i + V_1(r) + \int \rho(r') / |r - r'| dr' + V_{XC}(r)] \Phi_i(r) = [1 - \sum_2] \varepsilon_i \Phi_i(r), \quad (17)$$

де V_1 - потенціал тяжіння електронів до ядра, V_{xc} - обмінно-кореляційний ПП, $\Sigma_2 = -0,254(\delta V_{xc} / \delta \rho)\rho$. Елементами новизни нового формалізму багаточастинкової теорії збурень, по-перше, є використання ефективної процедури побудови оптимізованого одноквазічастинкового уявлення й відповідно оптимізованих базисів квазічастинкових орбіталей за умови максимального дотримання фундаментального принципу калібрувальної інваріантності та мінімізації внеску калібровочно-неінваріантних обмінно-поляризаційних фейнманівських діаграм другого порядку теорії збурень в амплітуди радіаційних переходів в спектрі двоатомних молекул. По-друге, використовуються процедури послідовного врахування складних багаточастинкових обмінно-поляризаційних поправок, у т.ч., поправок за рахунок поляризаційної взаємодії, екранування валентних QP, енергетичної залежності масового оператора QP Σ тощо, як поправок 2-го і вищих порядків ТЗ (див. рис.1, де надані основні діаграми першого та другого порядків ТЗ, у т.ч., обмінно- поляризаційні діаграми 2 порядку).


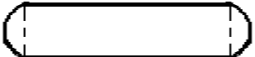
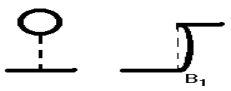
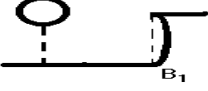

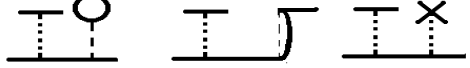
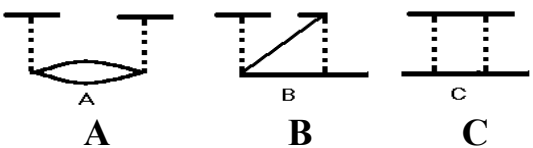
Feynman Diagrams	The PT first order	The PT second order
Vacuum		
One-quasiparticle		
Two-quasiparticle		
		↑- diagrams with Hartree-Fock insets ↓- polarization & ladder-type diagrams
		 A B C

Рис. 1. Основні діаграми 1-го та 2-го порядків теорії збурень: А, В - пряма і обмінна поляризаційні діаграми, С - сходова діаграма 2 порядку;

Ефективний засіб для урахування обмінно-поляризаційних ефектів полягає у використанні відомого 2-QP поляризаційного функціоналу Ivanov-Ivanova-Glushkov $F_{pol}(r_1, r_2)$, [Phys.Scr.32, 513 (1985); Phys.Lett.170,33 (1992); Phys. Rev. A.48,4365 (1993)], який неодноразово успішно використовувався як в атомних, так й молекулярних обчисленнях. Наприкінці розділу розвинутий формалізм ТЗ узагальнено на релятивістський випадок за рахунок врахування релятивістських поправок в наближенні Брейта-Паулі. Для всіх подальших обчислень використано чисельний молекулярний код Supermol-ISAN.

В четвертому розділі наведені результати обчислень енергетичних та спектральних параметрів для ряду атомних систем (з метою перевірки якості базису орбіталей, ефективності нових схем врахування обмінно-кореляційних поправок), зокрема, сили осциляторів для переходів $3s-3p$, $3p-3d$ в Na-подібних атомних іонах SVI , $CVII$, дипольних матричних елементів для атомів лужних елементів, спектроскопічних факторів F^* для зовнішніх оболонок деяких атомів, зокрема, Ag, Xe, Ra, енергій зв'язку, і рівноважних відстаней, спектроскопічні фактори остовних (F_{sp}^c) і валентних оболонок (F_{sp}^v) для молекул C_2 , N_2 , O_2 , F_2 , а також димерів інертних газів Ag, Kr, Xe, вертикальних потенціалів іонізації (VIP), констант зв'язку та коливальної структури фотоелектронних спектрів ряду молекулярних систем, зокрема, двохатомних молекул N_2 , CO, CN, HF, енергетичних та спектральних параметрів, молекулярних сталих ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, $\omega_e z_e$, α_e , γ_e , дипольних моментів, радіаційних ширин для цілої низки станів (напр., $^1\Sigma_g^+$, $(1)^1\Pi_u(B)$, $(2)^1\Sigma_g^+(1)$, $(2)^1\Pi_u(C)$) двоатомних молекул з атомами лужних елементів, у т.ч., Na, Rb, Cs. У табл.1 в якості ілюстрації наведені експериментальні значення VIP (a), одночастинні енергії ХФ (b), значення VIP, розраховане на основі теореми Купманса (КТ) плюс реорганізаційна поправка (ЕКТ; c), VIP, розрахований звичайним і розширеним методом GF (d,f,g), наші дані в межах комбінованої теорії GF-DFT (h). Для порівняння також наведені дані методу multi-configuration electron propagator (MCEP), розширеної теорії з використанням теореми Коортманс' (ЕКТ) (розширена ЕКТ теорія використовує багатоконфігураційні самоузгоджені хвильові функції з різними наборами базисних функцій електронних орбіталей.

Таблиця 1

Теоретичні та експериментальні VIP (в eV) для молекули азоту: експеримент (a), одночастинні енергії ХФ (b), значення VIP на основі теореми Коортманс' (КТ) плюс реорганізаційна поправка (ЕКТ; c), VIP, розрахований звичайним і розширеним методом GF (d,f,g), дані методу multi-configuration electron propagator (MCEP; e), наші дані комбінованої теорії GF-DFT (h).

	Exp (a)	КТ - ϵ_k^b (b)	ЕКТ - ϵ_k^b (c)	GF - ϵ_k^b (d)	MCEP - ϵ_k^b (e)	GF+ Reorg (f)	GF- All (g)	Our Data (h)
$3\sigma_g$	15.6	17.24	16.37; 16.13 16.84; 15.66	15.31	15.52	16.0	15.50	15.58
$1\pi_u$	16.98	16.73	16.73	16.80	17.24	15.7	16.83	16.97
$2\sigma_u$	18.78	21.13	21.13	19.01	18.56	19.9	18.59	18.77

У табл.2. наведені дані для сталих зв'язку g (в eV) для молекули N_2 в різних наближеннях: g^0 – значення константи g у HF наближенні без урахування поправок на кореляцію і реорганізацію; g^R – значення константи g з урахуванням тільки поправки на ефект реорганізації; $g^{R+C(a)}$ та $g^{R+C(b)}$ – значення константи g з урахуванням поправок на кореляцію і реорганізацію, отримані в рамках методу DFT Седербаум-Домскі (a) і нашого QP-DFT (b);

Таблиця 2

Стала зв'язку g (в еВ) в різних наближеннях для молекули N_2 (див. текст)

Orbital	g^0	g^R	$g^{R+C(a)}$	$g^{R+C(b)}$
$3\sigma_g$	-0.095	-0.074	-0.0965	-0.0964
$1\pi_u$	-0.344	-0.334	-0.337	-0.3302
$2\sigma_u$	+0.268	+0.267	+0.177	+0.1635

В табл. 3 надані дані щодо спектральних параметрів (T_e енергія збудження (in 10^2 cm^{-1}); B_e , ω_e - постійні обертання і коливання (in cm^{-1}) збуджених станів $n^1\Sigma_g^+$ ($n=4-6$) Na_2

Таблиця 3

Спектральні параметри (T_e енергія збудження, 10^2 cm^{-1}); B_e , ω_e - постійні обертання і коливання (cm^{-1}) збуджених станів $n^1\Sigma_g^+$ ($n=4-6$) Na_2 : експериментальні (a) і теоретичні дані: b - HF ab initio псевдопотенціал PP + core polarization; c - метод емпіричного PP; d - ТЗ з PP «0» наближення, e - РТ з оптимізованими орбіталями; f - ТЗ з емпіричним МП «0» наближення; g) - наші дані

Стан		$4^1\Sigma_g^+$	$5^1\Sigma_g^+$	$6^1\Sigma_g^+$	$7^1\Sigma_g^+$	$8^1\Sigma_g^+$
T_e	a	283.26	317.72	325.62	349.40	350.96
	b	285	319	328	-	-
	c	286.1	319	327	347.8	350
	d	285	320	326	-	-
	e	283.1	317.6	325.5	-	-
	f	284	318	326	350	351
	g	283.5	317.8	325.8	349.7	351
B_e	a	0.0899	0.1136	0.1059	0.1083	0.1109
	b	0.0838	0.107	0.101	-	-
	c	0.088	0.110	0.110	0.113	-
	d	0.093	0.109	0.107	-	-
	e	0.088	0.112	0.105	-	-
	f	0.090	0.113	0.106	0.109	0.111
	g	0.090	0.114	0.106	0.19	0.111
ω_e	a	108.74	109.41	123.67	114.77	-
	b	107	110	119	-	-
	c	105	113	123	119	-
	d	106	110	120	-	-
	e	108.3	109.2	123.4	-	-
	f	109	110	124	115	120
	g	108.9	109.7	123.8	114.9	119.8

В табл.4 для ілюстрації наведені дані наших обчислень молекулярних сталих (cm^{-1}) для $(2)^1\Sigma_g^+$ (1), $(2)^1\Pi_u(C)$ станів Rb_2 димерів.

Молекулярні сталі (cm^{-1}) для $(2)^1\Sigma_g^+$ (1), $(2)^1\Pi_u(\text{C})$ стану з Rb_2 (наші дані)

	$(2)^1\Sigma_g^+$	$(1)^1\Pi_g$	$(2)^1\Pi_u(\text{C})$
ω_e	31.487	22.269	36.404
$\omega_e x_e$	-0.113(-1)	0.147	0.105
$\omega_e y_e$	-4.255(-4)	8.935(-4)	1.781(-6)
$\omega_e z_e$	7.23(-7)	-7.92(-6)	-
B_e	0.133(-1)	0.133(-1)	0.182(-1)
α_e	-1.454(-6)	1.175(-4)	0.623(-4)
γ_e	-4.135(-7)	3.622(-7)	-6.878(-7)
D_e	9.73(-9)	1.999(-8)	1.856(-8)
H_e	1.32(-14)	-0.948(-14)	1.538(-14)

Важливими представляються отримані нами дані щодо спектроскопічних факторів димерів благородних газів (зовнішніх оболонок no_s^2), а саме,

$$Ar_2^* - F_{sp}^4 = 0,58 - (R_e = 7.1 \text{ a.u.}), Xe_2^* - F_{sp}^{10} = 0.26 - (R_e = 8.2 \text{ a.u.}).$$

які вказують на наявність сильних кореляційних ефектів для вказаних молекул, зокрема, можливу колективізацію оболонок $n\delta_s^2$, наявність «тіньових» станів в молекулах, з якими відбувається сильне змішування і яким передається сила вихідного рівня, «частина спектрофактору» $(1 - F_{sp})$.

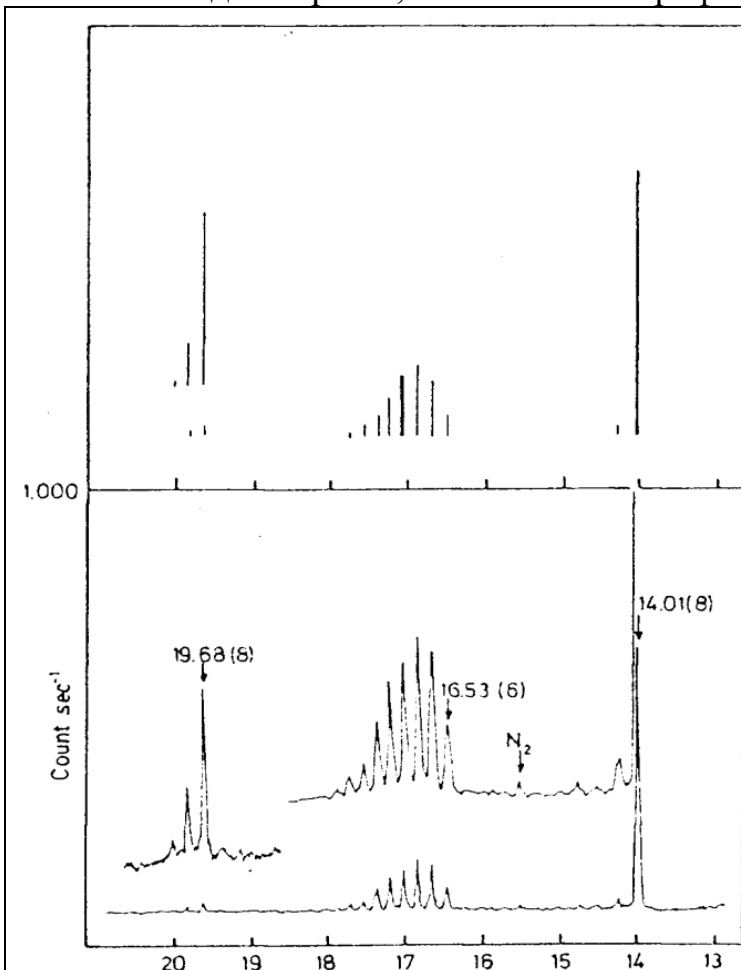


Рис.2. Приклад ФЕС для CO (див. текст)

На рис.2. наведені експериментальний і теоретичний фотоелектронні спектри (ФЕС) молекули CO. Привертає увагу фізично розумна згода між експериментом і теорією. Головні результати застосування нової теорії у тому, що густина станів досить просто й ефективно обчислюється у її межах, причому на відміну від стандартних версій методу DFT (e.g., версія Седербаума і співр.) обчислювальна процедура суттєво спрощена за рахунок використання переваг теорії функціоналу густини. В цілому всі обчислення показали, що послідовний максимально прецизійне врахування обмінно-кореляційних ефектів, ефектів реорганізації призводить до суттєвого поліпшення

узгодження теоретичних та експериментальних даних як щодо потенціалів іонізації, так і фотоелектронних спектрів взагалі, енергетичних та спектральних параметрів, молекулярних сталих ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e , $\omega_e z_e$, α_e , γ_e , і т.і.

У п'ятому розділі викладені теоретичні основи фактично нового напрямку у молекулярній оптиці та спектроскопії, а саме, лазерної (гразерної) електрон- γ -коливально-ротаційно-ядерної спектроскопії молекул, який лежить на стику оптики і спектроскопії молекул, теорії ядра. До числа перших досліджених ефектів цього напрямку звичайно слід віднести загально відомі ефекти типу Szilard-Chalmers (UK; 1934), Mössbauer (Germany; 1957), Letokhov-Ivanov-Minogin (1975). З фізичної точки зору при випромінюванні або поглиненні γ – кванта ядром у молекулі природно має місце змінення коливально-ротаційного стану. Як наслідок, ядерна лінія γ – випромінювання (поглинання) здобуває складну структуру, зокрема, біля шуканих γ - ліній ядра утворюється система сателітів, розташованих від основної γ - лінії на відстані, яка у сенсі енергетики відповідає зміненням внутрішньої енергії молекули. Природно, інтенсивність випромінювання шуканих сателітів визначається ймовірностями відповідних коливально-ротаційно-ядерних переходів. У підр.5.2 вперше викладено кількісну теорію кооперативних електрон- γ -коливально-ротаційно-ядерних переходів у спектрах молекул, яка узагальнює якісні моделі Letokhov-Ivanov-Minogin (наближення гармонічного осцилятора), а також Glushkov-Khetselius-Kvasikova (наближення модельного потенціалу) і базується на використанні QT-DFT для опису електронної структури молекул та міжатомного потенціалу. Ймовірність відповідного кооперативного переходу у загальному вигляді визначається добутком матричним елементом виду:

$$\left\langle \psi_b^* \left(r_n' \right) \middle| H \left(r_n' \right) \middle| \psi_a \left(r_n' \right) \right\rangle \cdot \left\langle \psi_b^* \left(r_e \right) \psi_b^* \left(R_1, R_2 \right) \middle| e^{-ik_\gamma R_1} \middle| \psi_a \left(r_e \right) \psi \left(R_1, R_2 \right) \right\rangle \quad (18)$$

де k_γ - хвильовий вектор γ - кванта, R_1, R_2 - координати центра мас обох ядер 1 і 2 відносно центру мас молекули, r_n - координати нуклонів ядра 1 в системі центра мас молекули, r_n' - координати нуклонів у системі центра мас ядра 1, r_e - координати електронів у системі ЦМ молекули, $\psi(r_n)$ - хвильова функція системи нуклонів ядра 1 і у адіабатичному наближенні хвильова функція двоатомної молекули $\psi(r_e) \psi(R_1, R_2)$ з хвильовою функцією електронів і хвильовою функцією ядер $\psi(R_1, R_2)$. Енергії γ -сателітів, що відповідають переходам 2-атомної молекули зі стану з квантовими числами ν_a, J_a у стан ν_b, J_b визначаються очевидним співвідношенням:

$$E_\gamma = E_\gamma^{(0)} + \hbar k_\gamma \nu_0 \pm R_{OT} \pm \hbar \omega (\nu_b - \nu_a) + B [J_b (J_b + 1) - J_a (J_a + 1)] \quad (19)$$

де ν_0 і ν - швидкість молекули до і після взаємодії ядра з γ – квантом, $E_\gamma^{(0)}$ - енергія ядерного переходу; енергія віддачі молекули: $R_{OT} = (E_\gamma^{(0)})^2 / 2Mc^2$; ω, B – молекулярні параметри; верхній та нижній знаки відповідають поглинанню та випромінюванню. Частина, що описує рух ядер молекули з визначеними J і K , може бути у наближенні жорсткого ротатора представлена власними функціями кутового моменту. Хвильові функції з визначеним значенням коливального квантового числа знаходяться з рівняння Шредінгера з відповідним по-

тенціалом (потенціальна крива) теорії QT-DFT. Матричний елемент, який від-
повідляє коливально-ротаційно-ядерному переходу є:

$$M_{J_b, K_b; J_a, K_a}^{v_b, v_a} = (4\pi)^{1/2} [(2J_a + 1)(2J_b + 1)]^{1/2} (-1)^{K_b} \sum_{l=|J_b - J_a|}^{J_a + J_b} i^l \{2l + 1\}^{1/2} \langle \Psi_{v_b} | (\pi/2a)^{1/2} J_{l+1/2}(a) | \Psi_{v_a} \rangle \cdot \begin{pmatrix} J_a & J_b & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}^* \begin{pmatrix} J_a & J_b & l \\ k_a & -k_b & m \end{pmatrix},$$

$$a = (E_\gamma^{(0)}/\hbar c)(m_2/M)R^0(1 + Q/[m]^{1/2}R^0) \quad (20)$$

У випадку кооперативних процесів у багатоатомних молекулах теорія природно стає більш складною, але основні ідеї зберігаються і тут, зокрема, напр., необхідний матричний елемент може бути записаний у вигляді добутку матричних елементів по кожній нормалі коливання $Q_{s\sigma}$ молекули, що дає внесок в зміщення γ -активного ядра:

$$M(b, a) = \prod_s \left\langle v_s^b \left| \prod_\sigma \exp(-ik_\gamma b_{s\sigma} Q_{s\sigma} / \sqrt{m}) v_s^a \right. \right\rangle. \quad (21)$$

де k_γ - хвильовий вектор γ -кванта, m - маса γ -активного ядра молекули, $b_{s\sigma}$ складові вектора зміщення ядра. На основі сформульованої теорії обчислення спектрів γ -випромінювання і поглинання ядра для H^{127}I (енергія γ -переходу в ядрі ^{127}I : $E^{(0)}_\gamma = 203$ keV), H^{79}Br (ядро ^{79}Br ; $E^{(0)}_\gamma = 217$ keV), ^{85}Rb ^{133}Cs , (^{133}Cs $E^{(0)}_\gamma = 81$ keV), для молекули OsO_4 (ядро ^{188}Os ; $E^{(0)}_\gamma = 155$ keV) та IrO_4 (ядро ядром ^{191}Ir ; $E^{(0)}_\gamma = 82$ keV). Для ілюстрації на рис.3 надані наші дані щодо спектру γ -поглинання (пунктир) і випромінювання (суцільна лінія) ядра ^{127}I в H^{127}I (параметри: електронний стан $X^1\Sigma$, сталі: $R_0 = 1,61 \text{ \AA}$, $\nu_e = 2309 \text{ cm}^{-1}$, $B = 6,55 \text{ cm}^{-1}$, $R_{0T} = 0,172 \text{ eV}$, $a_0 = 1,3$, $\varepsilon_0 = 5,29 \cdot 10^{-2}$; стани $a\{v_a = 0, J_a = 0\}$, $b\{v_a = 1, J_a = 0\}$).

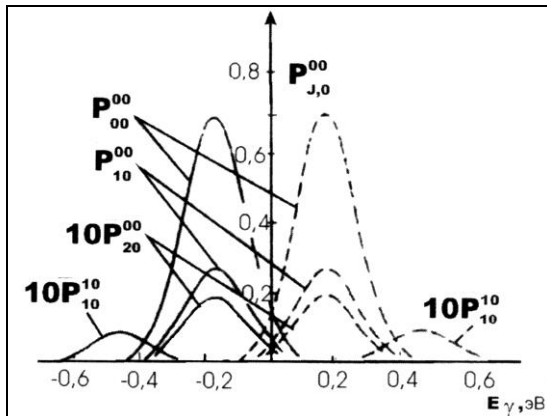


Рис.3. Спектр γ -поглинання (---) і випромінювання ядра ^{127}I в молекулі H^{127}I ($|i\rangle: v_a=0, J_a=0$).

Обчислення показали, що отримані в даній роботі дані по ймовірностям для молекули H^{127}I перевищують відповідні оцінки Letokhov-Minogin в середньому на 10%, але є меншими (5%) у порівнянні з оцінками Glushkov-Khetselius et al;. Відзначимо, що дотепер не повідомлялось про експериментальне спостереження нових кооперативних ефектів. Залишається сподіватись, що застосування сучасних методів лазерної спектроскопії у експерименті з атомарним (молекулярним) газом (ідея експерименту

Летохов-Іванов) вирішить це питання, особливо з урахуванням принципово нових можливостей розвитку кооперативної лазерної e - γ -коливально-ротаційно-ядерної спектроскопії ультрахолодних (кріогенна рідбергівська плазма) лужних атомів та димерів у рідбергівських станах.

В шостому розділі викладено новий неемпіричний підхід до обчислення енергетичних, та поляризаційних параметрів двоатомних молекул в інтенсив-

ному електромагнітному полі, який базується на чисельному розв'язанні залежного від часу рівняння Шредінгера з потенціалом двоатомної молекули, розрахованим у наближенні QP-DFT. Часова динаміка двоатомних молекул в електромагнітному полі визначається рішенням рівняння Шредінгера:

$$i\partial\Psi/\partial t = [H_0 + U(x) - d(x)E_M \varepsilon(t) \cos(\omega_L t)]\Psi, \quad (22)$$

де E_M - максимальна напруженість поля, $\varepsilon(t) = E_0 \cos(\nu t)$ відповідає обвідної імпульсу (дорівнює одиниці при максимальному значенні електричного поля). Молекула у полі отримує наведену поляризацію, і її складові визначаються стандартним чином, напр.,

$$p_c^{(x,y)}(t) = \left(\frac{1}{T}\right) \oint \langle \psi(t) | \hat{d}_{x,y} | \psi(t) \rangle \cos \omega t dt \quad (23)$$

де T — період зовнішнього поля, d - дипольний момент. Далі викладено нову версію методу моделювання, прогнозування часових рядів поляризаційних та інших характеристик молекул з використанням відомих методів теорії хаосу (як тест Gottwald-Melbourne, метод кореляційного інтегралу, алгоритми середньої взаємної інформації, хибних найближчих сусідів, методи аналізу на основі показників Ляпунова, ентропії Колмогорова, плюс нові моделі нелінійного прогнозу на основі В-сплайнових апроксимацій тощо; див. таблицю 5).

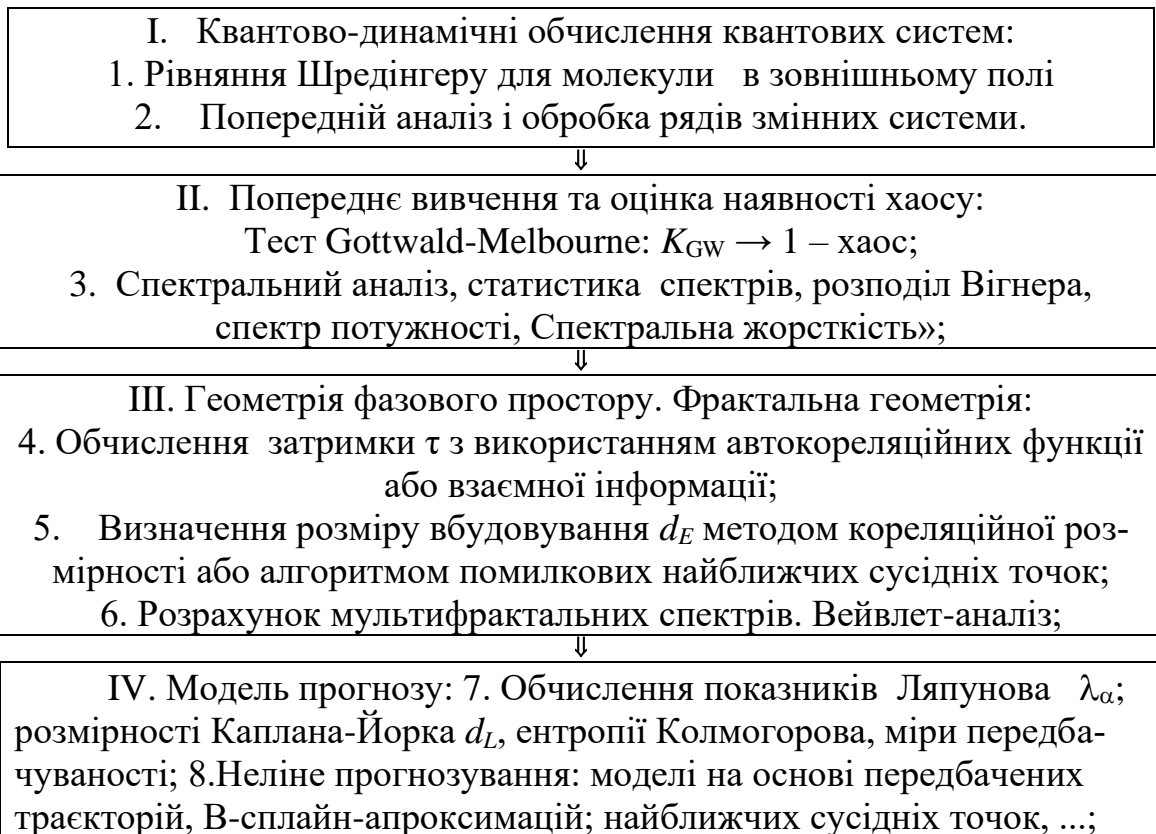


Табл. 5. Блок-схема квантово- і хаос-динамічного аналізу, моделювання, прогнозування хаотичної динаміки параметрів молекул в електромагнітному полі

Далі наведені отримані в роботі дані по енергетичним та спектральним параметрам двоатомних молекул GeO, ZrO, PbO, часовим серіям рядів населеності

коливальних рівнів, наведеної поляризації для GeO, ZrO, PbO в лінійно поляризованому електромагнітному полі інтенсивності до 28 ГВт/см². Далі наведемо конкретні дані для молекули ZrO (набір сталих та параметрів поля: $\omega_e = \hbar\Omega$ (см⁻¹) = 969.7, $\omega_e x_e = x\hbar\Omega$ (см⁻¹) = 6.90, B_e (см⁻¹) = 0.423, D_e (см⁻¹) = $3.19 \cdot 10^{-7}$; d_0 (D) = d_0 (D) r_0 (Å) = 1.72). Параметр W - взаємодія електромагнітного випромінювання з молекулою, має вигляд: $W[\text{cm}^{-1}] = 120.3(d_0 / r_0)(S / M\omega_e)^{1/2}$, де міжатомна відстань r_0 в Å, дипольний момент d_0 в D, ω_e в см⁻¹, M в а.о.м., і параметр поля S в GW/cm². Відповідний параметр Чірікова: $\delta n = 2(Ed/B)^{1/2} \gg 1$. У таблиці 6 надані дані обчислення деяких динамічних та топологічних інваріантів для часових серій поляризації (відповідні кроки $n=7.6 \cdot 10^3$ та $\Delta t=5 \cdot 10^{-14}$ с).

Таблиця 6

Кореляційна і Каплана-Йорка розмірність (d_2, d_L), показники Ляпунова (λ_i), ентропія Колмогорова (K_{entr}), параметр Gottwald-Melbourne K_{GW} (див. текст)

d_2	λ_1	λ_2	d_L	K_{entr}	K_{GW}
2.76	0.147	0.018	2.53	0.165	0.73

Для молекули ZrO в лінійно поляризованому полі також представлені дані прогнозу часової залежності поляризації на основі хаос-динамічного підходу (табл.5), причому через невелику різницю між прогнозом і фактичними даними відповідний результат можна вважати цілком задовільним. Аналогічні дані отримано і для GeO, PbO ($d_2 = 2.87$, розмірності вкладення, Каплана-Йорка (2.64), показники Ляпунова: ++), що є свідченням наявності в динаміці елементів хаосу (низьковимірний аттрактор) у взаємодії двоатомних молекул з лінійно поляризованим електромагнітним полем.

ВИСНОВКИ

Розвинені в роботі нові підходи, методи та моделі і отримані на їх основі оригінальні наукові результати в сукупності закладають основи нового наукового напрямку в теоретичній молекулярній оптиці та спектроскопії, зокрема, теоретичної кооперативної спектроскопії та нелінійної квантової динаміки молекулярних систем у вільному стані та в інтенсивному зовнішньому електромагнітному полі з урахуванням ефектів кореляції, хаосу та комбінованих е-γ-коливально-ротаційно-ядерних переходів

Основні результати та висновки роботи полягають у наступному:

1. Вперше в спектроскопії двоатомних (багатоатомних) молекул у вільному стані розвинений новий кооперативний теоретичний підхід до розрахунку електронної структури, енергетичних та спектральних параметрів, коливальної структури в фотоелектронних спектрах молекул, який базується на стандартному формалізмі методу GF і квазічастинковій Фермі-рідинній теорії функціонала густини із забезпеченням кількісно послідовного та кількісно прецизійного урахування складних обмінно-кореляційних ефектів, у тому числі, ефектів поляризаційної взаємодії, екранування валентних квазічастинок, енергетичної залежності масового оператора квазічастинок тощо:
2. В рамках нового комбінованого підходу функцій Гріну та квазічастинкової

версії DFT розвинута нова ефективна процедура опису функції густини станів, яка описує коливальну структуру в молекулярних фотоелектронних спектрах, яка з прийнятною точністю апроксимується з використанням декількох констант зв'язку вже в одноквазічастинковому наближенні, проте на відміну від стандартної версії типу Седербаум-Домске обчислювальна процедура істотно спрощена за рахунок використання квазічастинкового формалізму теорії DFT.

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

4. Вперше в спектроскопії двоатомних (багатоатомних) молекул у вільному стані розвинений новий теоретичний нерелятивістський підхід до розрахунку електронної структури, енергетичних та спектральних параметрів, потенційних енергетичних кривих, молекулярних сталих, в основі якого лежить нова версія формалізму багаточастинкової теорії збурень з оптимізованим квазічастинковим фермі-рідинним наближенням функціоналу густини та послідовним, кількісно прецизійним врахуванням складних багаточастинкових обмінно-поляризаційних поправок, у тому числі, поправок за рахунок поляризаційної взаємодії, екранування валентних квазічастинок, енергетичної залежності масового оператора квазічастинок тощо.

5. В межах нового підходу до опису електронної структури молекул на основі нового формалізму багаточастинкової теорії збурень з оптимізованим квазічастинковим фермі-рідинним наближенням функціоналу густини розвинуто та адаптовано ефективну процедуру побудови оптимізованого одно-QP уявлення і відповідно оптимізованих базисів QR орбіталей за умови максимального дотримання фундаментального принципу калібрувальної інваріантності та мінімізації внеску калібрувально-неінваріантних обмінно-поляризаційних фейнманівських діаграм другого порядку теорії збурень в амплітуди радіаційних переходів в спектрі двоатомних молекул.

6. Новий теоретичний підхід до розрахунку електронної структури, енергетичних та спектральних параметрів, потенційних енергетичних кривих, молекулярних сталих молекул узагальнено на релятивістський випадок за рахунок врахування релятивістських поправок до енергії двоатомних молекул в рамках теорії збурень в наближенні Брейта-Паулі.

7. Як приклад застосування нового комбінованого підходу функцій Гріну та квазічастинкової версії DFT проведені тестові обчислення енергетичних та спектральних параметрів для ряду атомних систем (з метою перевірки якості базису орбіталей, ефективності нових схем врахування обмінно-кореляційних

поправок), зокрема, сили осциляторів для переходів 3s-3p, 3p-3d в Na-подібних атомних іонах SVI, CIVII, редукованих дипольних матричних елементах для атомів лужних елементів, спектроскопічних факторів F^* для зовнішніх оболонок деяких атомів, зокрема, Ar, Xe, Ra тощо і наведено, що отримані результати мають точність не гірше точності найбільш потужних багаточастинкових версій теорії збурень в теорії атомних систем;

8. На основі нового комбінованого підходу функцій Гріну та квазічастинкової версії DFT та теорії збурень проведені обчислення енергій зв'язку, і рівноважних відстаней, спектроскопічні фактори остовних (F_{sp}^c) і валентних оболонок (F_{sp}^v) для молекул C_2, N_2, O_2, F_2 , а також димерів інертних газів Ar, Kr, Xe і проведено докладне порівняння з іншими версіями методу DFT, зокрема, стандартних варіантів ДВ- X_α , ДВ- X_α (ПС), МТО і наведено, що внески як більш вагомим внутрішньоостовних кореляцій, так і внутрішньовалентних є надто важливими для досягнення адекватного ступеня опису параметрів молекул; також аналіз отриманих даних вказує на наявність сильних кореляційних ефектів для важких молекул, зокрема, можливу колективізацію оболонок $n\delta^2_g$, наявність «тіньових» станів в молекулах, з якими відбувається сильне змішування і яким передається сила вихідного рівня, «частина спектрофактору» ($1 - F_{sp}$);

9. На основі нового комбінованого підходу функцій Гріну та квазічастинкової версії DFT проведені обчислення вертикальних потенціалів іонізації, констант зв'язку та коливальної структури фотоелектронних спектрів ряду молекулярних систем, зокрема, двохатомних молекул N_2, CO, CH, HF і проведено докладне порівняння деяких наявних даних з даними стандартних теорій типу Хартрі-Фока, методу multi-configuration electron propagator (MCEP) та розширеною теорією на основі теореми Коопманс' (ЕКТ) з використанням багато-конфігураційних self-consistent field хвильових функцій з різними наборами базисних функцій; показано, що послідовне максимально прецизійне врахування обмінно-кореляційних ефектів, ефектів реорганізації в рамках комбінованої теорії призводить до досить істотного поліпшення згоди теоретичних та експериментальних даних як по потенціалам іонізації, так й фотоелектронним спектрам взагалі.

10. На основі нового комбінованого підходу функцій Гріну та квазічастинкової версії DFT та теорії збурень проведені обчислення енергетичних та спектральних параметрів, молекулярних сталих $\omega_e, \omega_e x_e, \omega_e y_e, B_e, \alpha_e, \gamma_e$, дипольних моментів, радіаційних ширин для цілої низки станів (напр., $^1\Sigma_g^+, (1)^1\Pi_u(B), (2)^1\Sigma_g^+, (1), (2)^1\Pi_u(C)$) двоатомних молекул з атомами лужних елементів, зокрема, Na, Cs, Rb, Cs а також релятивістських поправок для молекули AgH і проведено докладне порівняння деяких наявних даних з даними стандартних теорій типу Хартрі-Фока з урахуванням взаємодії конфігурацій, методу зв'язаних кластерів, методу валентних зав'язків, т.і.; показано, що послідовне максимально прецизійне врахування обмінно-кореляційних ефектів, ефектів реорганізації в рамках комбінованої теорії призводить до досить істотного поліпшення згоди теоретичних та експериментальних даних щодо енергетичних та спект-

ральних параметрів, молекулярних сталих ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e , $\omega_e z_e$, α_e , γ_e , дипольних моментів, радіаційних ширин; частина даних отримана в роботі вперше.

11. Розглянуто кількісно послідовний, квантово-механічний підхід в спектроскопії кооперативних електрон- γ -коливально-ротаційно-ядерних переходів в спектрах двоатомних та багатоатомних молекул, обумовлених зміною коливального (в загальному випадку, електронно-коливально-ротаційного) стану молекулярної системи при випромінюванні (поглинанні) гамма-кванта ядром, включаючи актуальний в даний час клас проблем, пов'язаних із зовнішнім впливом поля лазерного (разерного, гразерного) випромінювання.

12. Запропоновано новий метод розрахунку спектра γ -випромінювання і поглинання ядра в молекулярних системах, ймовірності коливально-ядерних переходів при γ -випромінюванні (поглинанні) ядра в молекулі, який узагальнює відому модель Letokhov-Minogin (спрощене осциляторне наближення), Glushkov-Khetselius et al (на основі наближення модельного потенціалу типу Simons-Parr-Finlan), і базується на використанні оптимізованої фермі-рідинної версії методу функціонала густини Кона-Кема для опису електронної структури молекул.

13. В рамках нового підходу проведені тестові обчислення спектрів γ -випромінювання і поглинання ядра (ймовірності коливально-ротаційно-гамма-ядерних переходів), зокрема, для молекул H^{127}I (енергія γ -переходу в ядрі ^{127}I : $E^{(0)}_{\gamma}=203$ keV), H^{79}Br (енергія гамма-переходу в ядрі ^{79}Br $E^{(0)}_{\gamma}=217$ keV), ^{85}Rb ^{133}Cs , (енергія γ -переходу в ядрі ^{133}Cs $E^{(0)}_{\gamma}=81$ keV) та інші; обчислення показали, що отримані в роботі дані по ймовірностям для молекули H^{127}I перевищують відповідні оцінки Letokhov-Minogin в середньому на 10%, але є меншими (5%) у порівнянні з оцінками Glushkov-Khetselius et al; у випадку димерів лужних елементів вказано на принципово нові можливості розвитку кооперативної лазерної e - γ -коливально-ротаційно-ядерної спектроскопії ультрахолодних (кріогенна рідбергівська плазма) лужних димерів у рідбергівських станах.

14. В рамках нового підходу проведені тестові обчислення ймовірностей коливально-ротаційно-ядерних переходів при γ -випромінюванні та поглинанні ядром ^{188}Os ($E^{(0)}_{\gamma}=155$ keV) у молекулі OsO_4 і при гамма-випромінюванні і поглинанні ядром ^{191}Ir ($E^{(0)}_{\gamma}=82$ keV) у молекулі IrO_4 ; показано, що отримані нами значення ймовірностей коливально-ядерних переходів при γ -випромінюванні і поглинанні ядра ^{188}Os у молекулі OsO_4 виявляються більшими (і, мабуть, більш точними) в порівнянні з оцінками Letokhov-Minogin в середньому на 10%; Дані для ймовірностей коливально-ядерних переходів при γ -випромінюванні і поглинанні ядром ^{191}Ir в IrO_4 отримані вперше;

15. Розвинуті нові методи обчислення спектрів гамма-випромінювання і поглинання ядром (ймовірностей коливально-ротаційно-ядерних переходів) в дво- та багатоатомних молекулах (у сукупності закладають основи нового напрямку в теоретичній спектроскопії молекул, що знаходиться на стику квантової теорії випромінювання, спектроскопії молекул, атомної оптики і теорії ядра, а саме: лазерної (разерної, гразерної) електрон- γ -ядерної спектроскопії молекул.

16. Вперше в спектроскопії молекул у зовнішньому електромагнітному полі розроблений новий неемпіричний підхід до обчислення енергетичних, та поляризаційних параметрів двоатомних молекул в інтенсивному електромагнітному полі, який базується на чисельному розв'язанні залежного від часу рівняння Шредінгера з потенціалом двоатомної молекули, розрахованим у наближенні функціоналу густини; вперше на основі нового підходу отримані дані по енергетичним та спектральним параметрам двоатомних молекул GeO, ZrO, PbO, часовим серіям рядів населеності коливальних рівнів, наведеної поляризації для GeO, ZrO, PbO в лінійно поляризованому електромагнітному полі інтенсивності до 28 ГВт/см²

17. Адаптована нова версія квантово-динамічного формалізму для моделювання хаотичної динаміки двоатомних молекул в інтенсивному електромагнітному полі, яка базується на чисельному розв'язанні залежного від часу рівняння Шредінгера в наближенні DFT та апараті аналізу моделювання, прогнозування часових рядів поляризаційних та інших характеристик молекул з використанням таких методів теорії хаосу та динамічних систем як тест Gottwald-Melbourne, метод кореляційного інтегралу, алгоритми середньої взаємної інформації, хибних найближчих сусідів, сурогатних даних, методи аналізу на основі показників Ляпунова, ентропії Колмогорова, спектра потужності, моделі нелінійного прогнозу на основі алгоритмів оптимізованих передбачених траєкторій, B-сплайнових апроксимацій тощо.

18. Представлені результати обчислень параметрів молекулярної динаміки, динамічних та топологічних інваріантів (кореляційна розмірність, розмірність вкладення, розмірність Каплана-Йорка, показники Ляпунова, ентропія Колмогорова і т.і.) для низки молекулярних двоатомних систем GeO, ZrO, PbO в лінійно поляризованому електромагнітному полі інтенсивності до 28 ГВт/см²; Вперше відкрито явищу хаосу у часових серіях поляризації для молекулах, зокрема, ZrO, PbO в лінійно поляризованому електромагнітному полі; показано, що показник Chirikov значно перевищує 1, перші два показники Ляпунова є позитивними (напр., PbO: кореляційна розмірність 2.87, розмірності вкладення, Каплана-Йорка (2.64), показники Ляпунова: ++), що є свідченням наявності в динаміці елементів хаосу (низьковимірний атрактор) у взаємодії двоатомних молекул з лінійно поляризованим електромагнітним полем.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

(* - позначені роботи, які включені до міжнародних наукометричних баз Scopus, Web of Science, опубліковані у виданнях Springer)

1. *Glushkov A.V., Ignatenko A.V., Tsudik A.V., Mykhailov A.L., A Quasiparticle Fermi-Liquid Density Functional Approach to Atomic and Diatomic Systems. Spectroscopic factors In: Glushkov A.V., Khetselius O.Y., Maruani J., Brändas E. (Eds) *Advances in Methods and Applications of Quantum Systems in Chemistry, Physics, and Biology*, Series: Progress in Theoretical Chemistry and Physics, Cham: Springer. 2021, Vol.33, P. 151-170.

2. *Glushkov A.V., Ignatenko A.V., Kuznetsova A.V., et al, Nonlinear Dynamics of Atomic and Molecular Systems in an Electromagnetic Field: Deterministic Chaos and Strange Attractors; In: Awrejcewicz J. (Ed.) Perspectives in Dynamical Systems II: Mathematical and Numerical Approaches Series: Springer Proceedings in Mathematics & Statistics, Cham: Springer. 2021. Vol.363. Ch.11. P.11-120; [Scopus Issue];
3. Ignatenko A.V., Svinarenko A.A., Mansarliysky V.F., Sakun T.N., Optimized quasiparticle density functional and Green's functions method to computing bond energies of diatomic molecules. Photoelectronics. 2020. Vol.29. P.86-93.
4. Ignatenko A.V., Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Bumyakova Yu.Ya., Svinarenko A.A., Sensing cooperative electron-gamma-nuclear effect in multiatomic molecules and its application Sensor Electronics and Microsystem Technologies. 2020. Vol.17. N1. P.39-47.
5. Khetselius O.Yu., Glushkov A.V., Stepanenko S.N., Sofronkov A.N., Svinarenko A.A., Ignatenko A.V. New theoretical approach to dynamics of heat-mass-transfer, thermal turbulence and air ventilation in atmosphere of an industrial city. Physics of Aerodispersed Systems. 2020. Vol.58. P.93-101.
6. Kirianov S.V., Mashkantsev A.A., Bilan I.I., Ignatenko A.V., Dynamical and topological invariants of nonlinear dynamics of the chaotic laser diodes with an additional optical injection. Photoelectronics. 2020. Vol.29. P.149-155.
7. Ignatenko A.V., Lavrenko A.P., Spectroscopic factors of diatomic molecules: Optimized Green's functions and density functional method. Photoelectronics. 2019. Vol.28. P.83-89.
8. *Ignatenko A.V., Buyadzhi A.A., Buyadzhi V.V., Kuznetsova A.A., Mashkantsev A.A., Ternovsky E.V., Nonlinear Chaotic Dynamics of Quantum Systems: Molecules in an Electromagnetic Field. Advances in Quantum Chemistry (Elsevier). 2019. Vol.78. Ch.7. P.149-170; <https://doi.org/10.1016/bs.aiq.2018.06.006> [Scopus Issue];
9. Bunyakova Y., Glushkov A., Khetselius O., Svinarenko A., Ignatenko A., Bykowszczenko N. Modeling of nonlinear optical effects in the interaction of laser radiation with atmosphere and sensing for energy exchange in a mixture atmospheric gases. Sensor Electronics and Microsystem Technologies. 2019. Vol.16. N3. P.42-50.
10. Pavlov E.V., Ignatenko A.V., Kirianov S.V., Mashkantsev A.A., Dynamical and topological invariants of PbO dynamics in a resonant electromagnetic field. Photoelectronics. 2019. Vol.28. P.121-126.
11. Khetselius O.Yu., Svinarenko A.A., Ignatenko A.V., Buyadzhi A.A. New generalized chaos-geometric and neural networks approach to nonlinear modeling of complex chaotic dynamical systems. In: Applicable Solutions in Non-Linear Dynamical Systems, Eds. J. Awrejcewicz, M. Kaźmierczak, P. Olejnik. Lodz: Lodz Univ. 2019, pp. 267-276.
12. Ignatenko A.V., Glushkov A.V., Lepikh Ya.I., Kvasikova A.S., Photoelectron spectroscopy of diatomic molecules: optimized Green's functions and density functional approach. Photoelectronics. 2018. Vol. 27. P.44-51.

13. Ignatenko A. V., Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Bunyakova Y.Y., Svinarenko A.A., Photoelectron spectroscopy of diatomic molecules: Hybrid density functional and Green's functions approach to sensing molecular constants. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. 2018. Vol.15,N4. P.58-66.
14. Mashkantsev A.A., Ignatenko A.V., Kirianov S.V., Pavlov E.V., Chaotic dynamics of diatomic molecules in an electromagnetic field. *Photoelectronics*. 2018. Vol. 27. P.103-112.
15. Sofronkov A.N., Khetselius O.Yu., Glushkov A.V., Buyadzhi V.V., Romanova A.V., Ignatenko A.V., New geophysical complex-field approach to modeling dynamics of heat-mass-transfer and ventilation in atmosphere of the industrial region. *Physics of Aerodispersed Systems*. 2018. Vol.55. P.104-111.
16. *Khetselius O.Yu., Glushkov A.V., Dubrovskaya Yu.V., Chernyakova Yu.G., Ignatenko A.V., Serga I.N., Vitavetskaya L.A., In: Y. A. Wang, M. Thachuk, R. Krems, J. Maruani (Eds) *Relativistic quantum chemistry and spectroscopy of exotic atomic systems with accounting for strong interaction effects*. In: *Concepts, Methods and Applications of Quantum Systems in Chemistry and Physics*. Series: *Progress in Theoretical Chemistry and Physics*, Cham: Springer. 2018. Vol.31. P.71-91.
17. *Glushkov A.V., Gurskaya M., Ignatenko A.V., Smirnov A., Serga I., Svinarenko A.A., Ternovsky E., Computational code in atomic and nuclear quantum optics: Advanced computing multiphoton resonance parameters for atoms in a strong laser field *Journal of Physics: C Series (IOP, London, UK)*. 2017. Vol.905. P.012004; [Scopus Issue];
18. Bunyakova Y.Y. Ternovsky V., Dubrovskaya Y.V., Ignatenko A.V., Svinarenko A.A., Vitavetskaya L., Analysis of the beryllium-7 activity concentration dynamics in the atmospheric environment time series after the Fukushima Daiichi nuclear power plants emergency. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. 2017. Vol.14, N4. P.73-82.
19. Mansarliysky V.F., Ternovsky E.V., Ignatenko A.V., Ponomarenko E.L., Optimized relativistic Dirac-Fock approach to calculating the hyperfine line shift and broadening for heavy atoms in the buffer gas. *Photoelectronics*. 2017. Vol.26. P.46-55
20. Bunyakova Yu., Glushkov A., Khetselius O., Ignatenko A.V., Bykowszczenko N., Buyadzhi V., New approach and microsystem technology of advanced analysis and forecasting the air pollutant concentration temporal dynamics in atmosphere of the industrial cities. *Sensor Electr and Microsyst Techn*. 2017. Vol.14, N3. P.65-78.
21. *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 gases. *Journal of Physics: C Series (IOP, London, UK)*. 2017. Vol.810. P.012034; [Scopus Issue];
22. Gurskaya M.Y., Ignatenko A.V., Kvasikova A.S., Buyadzhi A.A., Advanced data for hydrogen atom in crossed electric and magnetic fields. *Photoelectronics*.-2017. Vol.26. P.148-155.

23. *Glushkov A.V., Buyadzhi V.V., Kvasikova A.S., Ignatenko A.V., Kuznetsova A.A., Prepelitsa G.P., Ternovsky V.B., Non-Linear Chaotic Dynamics of Quantum Systems: Molecules in an Electromagnetic Field and Laser Systems. In: A.Tadger, R.Pavlov, J.Maruan, E.Brändas, G.Delgado-Barrio (Eds) Quantum Systems in Physics, Chemistry, and Biology. Advances in Concepts and Applications, Series: Progress in Theoretical Chemistry and Physics, Eds. Cham: Springer. 2017. Vol.30. P.169-180.
24. Ignatenko A.V., Kuznetsova A.A., Kvasikova A.S., Glushkov A.V., Gurskaya M.Yu., Nonlinear chaotic dynamics of atomic and molecular systems in an electromagnetic field. Photoelectronics. 2016. Vol.25. P. 79-84
25. Korchevsky D., Malakhov A., Ignatenko A.V., Ponomarenko E., Shpinareva I.M., Stochastic dynamics of the laser field rotational excitation for molecules In: Eds. A. Glushkov, O. Khetselius, V. Buyadzhi (Eds) Advances in Quantum Systems in Chemistry, Physics and Mathematics, Ser.: Progress in Applied Mathematics and Quantum Optics, Kharkiv: FOP, 2017. P.327-329
26. Smirnov A.V., Buyadzhi V.V., Ignatenko A.V., Glushkov A.V., Svinarenko A.A., Spectroscopy of the complex autoionization resonances in spectrum of beryllium. Photoelectronics. 2016. Vol.25. P.26-33.
27. Ignatenko A.V., Ponomarenko E.L., Kvasikova A.S., Kulakli T.A., On determination of radiative transitions probabilities in relativistic theory of diatomic molecules: new scheme. Photoelectronics. 2015. Vol.24. P.116-121.
28. 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,N4. P.27-36.
29. Dubrovskaya Yu.V., Khetselius O.Yu., Sukharev D.E., Ignatenko A.V., Relativistic and nonrelativistic approaches in theory of permitted beta-transitions: an effect of atomic field on fermi and integral fermi functions valuesю Photoelectronics 2015. Vol.24.-P.58-64.
30. Korchevsky D.A., Malakhov A.V., Ignatenko A.V., Ponomarenko E.L., Shpinareva I.M., Stochastic dynamics of the laser field rotational excitation for molecules. Photoelectronics. 2014. Vol.23. P.156-159.
31. *Svinarenko A.A., Ignatenko A.V., Ternovsky V.B., Nikola V.V., Seredenko S.S., Tkach T.B., Advanced relativistic model potential approach to calculation of radiation transition parameters in spectra of multicharged ions. Journal of Physics: C Series (IOP, London, UK).-2014.-Vol.548.-P. 012047 (6p.); [Scopus Issue];
32. Fedchuk O.P., Glushkov A.V. , Lepikh Ya.I., Lovett L., Ignatenko A.V., Stark effect, resonances in the ionization continuum for excitons in quantum dots and atoms in an electric field. 2013. Vol.22. P.72-77
33. Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Florko T.A., Ignatenko A.V., Sensing radiative transitions in spectra of some Ne-like multicharged ions. Sensor Electronics and Microsystems Technologies-2012. Vol.3(9), N3. P.31-36.

34. Glushkov A.V., Prepelitsa G.P., Svinarenko A.A., Pogosov A.Yu., Shevchuk V.G., Ignatenko A.V., Bakunina E.V., New laser photoionization isotope separation scheme with autoionization sorting of highly excited atoms for highly radioactive isotopes and products of atomic energetics. *Sensors Electronics and Microsyst Technologies*. 2011. Vol.8(2). N2. P.81-86.
35. Ignatenko A.V., Microwave ionization of lithium Rydberg atoms: Link of quasiscrete states with continuum. *Photoelectronics*. 2011. Vol.20. P.95-98.
36. Nikola L.V., Ignatenko A.V., Shakhman A.N., Relativistic theory of the Auger (autoionization) decay of excited states in spectrum of multicharged ion. *Photoelectronics*.-2010. Vol. 19. P.61-64.
37. Глушков О.В., Ігнатенко Г.В., Квасикова Г.С., Молекулярна оптика та спектроскопія Р.6 Одеса: ОДЕКУ, 2020.
38. Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Svinarenko A.A., Buyadzhi V.V., Ignatenko A.V. Fractal geometry and a chaos theory. Odessa: OSENU, 2019. 150P.
Матеріали і тези доповідей на міжнародних конгресах, конференціях, школах
39. Ignatenko A.V. Photoelectron Spectroscopy of Diatomic Molecules: Optimized Green's Functions and Density Functional Approach. Abs. of the 24 International Workshop "Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology QSCP –XXIV" (Odessa, Ukraine). 2019. P.85.
40. Ignatenko A.V., Kvasikova A.S., New quantum-mechanical approach to spectral characteristics for diatomic molecules. Abs. of the 24 International Workshop "Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology QSCP –XXIV" (Odessa, Ukraine). 2019. P.103
41. Ignatenko A.V., Kulakli T. A New approach to calculating the characteristics of radiation transitions in spectra of heavy diatomic systems Abs. of the 24 International Workshop "Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology QSCP –XXIV" (Odessa, Ukraine). 2019. P. 108
42. Khetselius O.Yu., Svinarenko A.A., Ignatenko A.V., Buyadzhi A.A. New generalized chaos-geometric and neural networks approach to nonlinear modeling of complex chaotic dynamical systems. Abs. of the 15th International Conference "Dynamical Systems - Theory and Applications", Lodz (Poland), 2019. P. MAT270.
43. Glushkov A.V., Ignatenko A.V., Buyadzhi A. Spectroscopy of cooperative laser electron- γ -nuclear processes in diatomic and multiatomic molecules: New spectral effects and data for cryogenic molecules. Abs. of the 31st Int. Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions – ICPEAC 2019, Deauville (France). 2019. (MO-057) P.655.
44. Glushkov A.V., Ignatenko A.V., Khetselius O.Yu., Svinarenko A.A. Spectroscopy of Cooperative Laser Electron-g-Nuclear Processes in Diatomic and Multiatomic Molecules: New Spectral Effects and Data for Cryogenic Molecules. Abs. of the 23rd International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics, and Biology (QSCP-XXIII). Kruger Park (South Africa). 2018. P.50.

45. Ignatenko A.V., Svinarenko A.A., Glushkov A.V. Molecular Polarizabilities and Scattering of a Light on Metastable Levels of Diatomic Molecules. Abs. of the 23rd International Workshop on Quantum Systems In Chemistry, Physics, and Biology (QSCP-XXIII). Kruger Park (South Africa). 2018. P.62.
46. Ignatenko A., Svinarenko A., Ternovsky E., Buyadzhi A. Advanced computational approach to determination of diatomic molecules in an electromagnetic field: Molecular Polarizabilities and Chaos. Abs. of the XXX IUPAP Conference on Computational Physics. Davis (USA). 2018. P.P40.
47. Glushkov A., Ignatenko A.V. New Spectroscopy of Cooperative Laser Electron- γ -nuclear processes in diatomic and multiatomic cryogenic molecules. Abs. of the International Conference on Spectral Line Shapes (ICSLS). Dublin (Ireland). 2018. P. 130 (We.P.25).
48. Ternovsky E., Glushkov A.V., Ignatenko A.V., Khetselius O.Yu., Mansarliysky V. Computing Collisional shift and broadening of heavy atom hyperfine lines in an atmosphere of the buffer inert gas. Abs. of the International Conference on Spectral Line Shapes (ICSLS). Dublin (Ireland). 2018. P.102 (Tu.P.24).
49. Glushkov A., Ignatenko A., Kirianov S., Mashkantsev A. New Generalized Chaos-Geometric and Neural Networks Approach to Nonlinear Modeling of Complex Chaotic Dynamical Systems. Abs. of the CCS2018: The Conference on Complex Systems 2018 Thessaloniki, Greece. 2018. P.P12.
50. Glushkov A.V., Buyadzhi V.V., Ternovsky E.V., Ignatenko A.V. Damage analysis and detection under varying environmental and operational conditions using a chaos theory methods// Abs. of the 14th International Conference "Dynamical Systems - Theory and Applications" (Lodz, Poland). 2017. P.VIB324
51. Glushkov A.V., Kuznetsova A.A., Ignatenko A.V. Cooperative laser electron-gamma-nuclear phenomena in dynamics and spectroscopy of molecules: Advanced Computational Code. Abs. of the 29th IUPAP Conference on Computational Physics. Paris (France). 2017. P.209.
52. Khetselius O.Yu., Ignatenko A.V., Chernyakova Yu. G., Advanced computational code to "shake-up" and NEET effects in laser electron-gamma-nuclear spectroscopy of atoms and ions Abs. of the 29th IUPAP Conference on Computational Physics.-Paris (France). 2017. P.211-212
53. Ignatenko A.V., Glushkov A.V., Dubrovskaya Yu.V., Khetselius O.Yu., Kuznetsova A.A., Ponomarenko E.L. Cooperative electron-gamma-nuclear effects and vibrational structure of the molecular photoelectron spectra within the combined Green's function and density functional method. Abs. of the XXI International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology. Vancouver, BC, Canada. 2016. P.33
54. 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 the 28th IUPAP Conference on Computational Physics. Gauteng (South Africa). 2016. P.20 (ID-113)

55. Buyadzhi V., Zaichko P., Khetselius O., Ignatenko A., Svinarenko A. Spectroscopy of Rydberg atoms in a black-body radiation field: Relativistic theory of excitation and ionization// Abs. of the 23rd International Conference on Spectral Lines Shapes. Torun (Polland). 2016. P.158.
56. Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Buyadzhi V.V., Dubrovskaya Yu.V., Ignatenko A.V. “Shake-up” and NEET effects in laser electron-gamma-nuclear spectroscopy of atomic multicharged ions: advanced data. Abs. of the 8th International Conference on the Physics of Highly Charged Ions (HCI 2016). Kielce (Polland). 2016. P.87 (PA21).
57. Glushkov A.V., Buyadzhi V.V., Khetselius O.Yu., Kuznetsova A.A., Ignatenko A.A. Resonance Phenomena in Heavy Nuclei and Multicharged Ions Collisions and AC/DC Stark Effect in Super Strong Laser Field. Abs. of the 5th Heavy Ion Accelerator Symposium for Fundamental and Applied Research (INCP conf. Sattelite). Canberra (Australia). 2016. P.Tu02.
58. Buyadzhi V.V., Ignatenko A.V., Ponomarenko E.L., Duborez A.V. Atomic ensemble in a laser pulse of the nonrectangular shape: Resonant dynamics, optical bi-stability, noise and chaos effects. Abs. of the XX International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology. Varna (Bulgaria). 2015. P. 84
59. Buyadzhi V.V., Nikola L., Loboda A.V., Ignatenko A.V. Advanced relativistic energy approach in electron-collisional spectroscopy of multicharged ions in plasma in Debye approximation. Abs. of XXIX International Conference on Photonic, Electronic, Atomic Collisions. Toledo (Spain). 2015. P.ID 900.
60. Svinarenko A.A., Ignatenko A.V., Tkach T.B., Ternovsky V.B. Advanced relativistic model potential approach to calculation of the radiation transition and ionization characteristics for rydberg systems. Abs. of the 22nd International Conference on Spectral Lina Shapes. UT Space Institute, Tullahoma, Tennessee (USA). 2014. P.77.
61. Buyadzhi V.V., Prepelitsa G.P., Ternovsky V.B., Ignatenko A.V. Computational studying non-linear dynamics of laser systems with absorbing cell and backward-wave tubes with elements of a chaos. Abs. of the XXVI IUPAP Conference on Computational Physics (CCP2014). Boston, Massachusetts, (USA). 2014. P.33.
62. Ignatenko A.V., Quantization of quasistationary states of Schrödinger equation for two-centre systems in DC electric field//Proc. of the International Conference “Geometry in Odessa – 2012”.-Odessa (Ukraine).-2012.-P.91
63. Ignatenko A.V., Numerical modelling the chaotic ionization of the Rydberg atoms in an electromagnetic field. Proc. of the 5th Chaotic Modeling and Simulation International Conference (CHAOS 2012).-Athens (Greece). 2012. P.56-57.
64. Bunyakova Yu.Ya., Prepelitsa G.P., Ignatenko A.V. New environmental sensors on basis of non-linear effects: IR laser effect on energy exchange in atmospheric gases. Proc. of 4th International Scientific & Tech. Conf. “Sensor Electronics &Microsystem Technologies. Odessa (Ukraine). 2010. P.172.

АНОТАЦІЯ

Ігнатенко Г.В. Теоретична спектроскопія та динаміка молекулярних систем у вільному стані та в зовнішньому електромагнітному полі з урахуванням ефектів хаосу. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.05 - оптика, лазерна фізика (104 - фізика та астрономія).- Одеський державний екологічний університет МОН України, Одеса, 2021.

Дисертаційна робота присвячена розробці основ теоретичної кооперативної спектроскопії та нелінійної квантової динаміки молекулярних систем у вільному стані та в інтенсивному зовнішньому електромагнітному полі з урахуванням ефектів кореляції, хаосу та кооперативних переходів. Розвинуто новий кооперативний теоретичний підхід до розрахунку електронної структури, енергетичних та спектральних параметрів, коливальної структури в фотоелектронних спектрах молекул, який базується на стандартному формалізмі методу GF і квазічастинковій Фермі-рідинній теорії функціонала густини із забезпеченням послідовного урахування складних обмінно-кореляційних ефектів, у т.ч., ефектів поляризаційної взаємодії, екранування валентних квазічастинок, енергетичної залежності масового оператора квазічастинок тощо. Викладені нові ефективні процедури обчислення вертикальних потенціалів іонізації, спектроскопічних факторів, сталих зв'язку, параметрів коливальної структури фотоелектронних спектрів двоатомних молекул. Розвинена нова версія формалізму багаточастинкової теорії збурень з оптимізованим квазічастинковим наближенням функціоналу густини та послідовним, прецизійним врахуванням складних багаточастинкових обмінно-поляризаційних поправок. Адаптовано ефективну процедуру побудови оптимізованого одноквазічастинкового уявлення та відповідно оптимізованих базисів квазічастинкових орбіталей за умови максимального дотримання принципу калібрувальної інваріантності та мінімізації внеску калібрувально-неінваріантних обмінно-поляризаційних фейнманівських діаграм другого порядку теорії збурень в радіаційні амплітуді. Теорія збурень для обчислення параметрів двоатомних молекул узагальнена на релятивістський випадок в наближенні Брейта-Паулі. Як приклад застосування нових методів та процедур проведені тестові обчислення енергетичних параметрів атомних систем (з метою перевірки якості базису орбіталей, ефективності нових схем врахування обмінно-кореляційних поправок), зокрема, амплітуд, сили осциляторів для ряду переходів для Na-подібних атомних іонів, атомів лужних елементів, спектроскопічних факторів F^* для зовнішніх оболонок ряду атомів, зокрема, Ar, Xe, Ra тощо; показано, що отримані результати мають точність не гірше точності найбільш потужних методів сучасної теорії атомних систем; Наведені результати обчислень енергій зв'язку, і рівноважних відстаней, спектроскопічних факторів остовних (F_{sp}^c) і валентних оболонок (F_{sp}^v), вертикальних потенціалів іонізації, констант зв'язку та коливальної структури фотоелектронних спектрів ряду молекулярних систем, зокрема, двоатомних молекул C_2 , N_2 , O_2 , F_2 , CO, CH, HF, а також димерів інертних газів Ar, Kr, Xe і проведено докладне порівняння з іншими версіями методу DFT, зокрема, стандартних варіантів ДВ- X_α , ДВ- X_α (ПС), МТО, даними стандар-

тних теорії типу Хартрі-Фока, методу multi-configuration electron propagator, розширеною теорією на основі теореми Koormans' тощо. Показано, що внески як більш вагомих внутрішньостовних, так і внутрішньовалентних кореляцій є надто важливими для досягнення адекватного ступеню опису параметрів молекул; також аналіз отриманих даних вказує на наявність сильних кореляційних ефектів для важких молекул, зокрема, можливу колективізацію оболонок $n\delta^2_g$, наявність «тіньових» станів в молекулах, з якими відбувається сильне змішування і яким передається сила вихідного рівня, «частина спектрофактору». Розвинуто нову версію квантово-механічного підходу в спектроскопії кооперативних електрон- γ -коливально-ротаційно-ядерних переходів в спектрах дво- і багатоатомних молекул при випромінюванні (поглинанні) гамма-кванта ядром, включаючи актуальний в даний час клас проблем, пов'язаних із зовнішнім впливом полем лазерного (разерного, гразерного) випромінювання. Запропоновано новий підхід до обчислення ймовірностей коливально-ротаційно-ядерних переходів при γ -випромінюванні (поглинанні) ядра в молекулі, який узагальнює відому модель Letokhov-Minogin (гармонічне наближення), Glushkov-Khetselius et al (наближення модельного потенціалу типу Simons-Parr-Finlan) і базується на використанні квазічастинкової версії методу функціонала густини Кона-Кема для опису електронної структури молекул. Представлені нові дані обчислення спектрів гамма випромінювання і поглинання ядром для молекул H^{127}I , H^{79}Br , димерів ^{85}Rb ^{133}Cs , а також OsO_4 та IrO_4 . Вперше в спектроскопії молекул в електромагнітному полі розроблений новий неемпіричний підхід до обчислення енергетичних, поляризаційних параметрів двоатомних молекул в інтенсивному електромагнітному полі, який базується на чисельному розв'язанні залежного від часу рівняння Шредінгера з потенціалом двоатомної молекули у наближенні функціоналу густини. Адаптована нова версія квантово-динамічного формалізму до моделювання хаотичної динаміки двоатомних молекул в полі з використанням методів теорії хаосу (тест Gottwald-Melbourne, метод кореляційного інтегралу, алгоритми середньої взаємної інформації, хибних найближчих сусідів, сурогатних даних, аналіз на основі показників Ляпунова, ентропії Колмогорова, моделі нелінійного прогнозу на основі алгоритмів оптимізованих траєкторій, B-сплайнових апроксимацій тощо). Надані нові дані по спектральним параметрам, динамічним, топологічним інваріантам (кореляційна розмірність, розмірність Каплана-Йорка, показники Ляпунова, ентропія Колмогорова і т.і.) для молекул GeO , ZrO , PbO , часовим серіям населеності коливальних рівнів, наведеної поляризації для GeO , ZrO , PbO в лінійно поляризованому полі інтенсивності до 28 ГВт/см^2 . Вперше відкрито явище хаосу у часових серіях поляризації для молекул ZrO , PbO в лінійно поляризованому полі; показано, що хаотичний показник Chirikov значно перевищує 1, а перші два показники Ляпунова є позитивними.

Ключові слова: спектроскопія молекул, фотоелектронний спектр, кооперативні електрон- γ -ядерні переходи, функція Гріна, квазічастинкова фермірідина теорія функціоналу густини, багаточастинкова теорія збурень, спектроскопія і хаотична динаміка молекул в електромагнітному полі, динамічні та топологічні інваріанти.

ABSTRACT

Ignatenko G.V. Theoretical spectroscopy and dynamics of molecular systems in the free state and in an external electromagnetic field with accounting for effects of chaos. - Qualification work as a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Science in Physics and Mathematics in speciality 01.04.05 – optics and laser physics (104 - Physics and Astronomy). - Odessa State Environmental University of MES of the Ukraine, Odessa, 2021.

The dissertation is devoted to the development of the basics of theoretical cooperative spectroscopy and nonlinear quantum dynamics of molecular systems in the free state and in an intense external electromagnetic field, taking into account the effects of correlation, chaos and cooperative transitions. A new cooperative theoretical approach to the calculation of the electronic structure, energy and spectral parameters, vibrational structure in the photoelectron spectra of molecules is developed, which is based on the standard formalism of the Green's function method and the quasiparticle Fermi-liquid density functional theory with sequential calculation, exchange-correlation effects, including the effects of polarization interaction, shielding of valence quasiparticles, energy dependence of the mass operator of quasiparticles, etc. New effective procedures for calculating the vertical ionization potentials, spectroscopic factors, stable bonds, and parameters of the vibrational structure of the photoelectron spectra of diatomic molecules are presented. A new version of the formalism of the multiparticle perturbation theory has been developed with an optimized quasiparticle approximation of the density functional and consistent, precise accounting of complex multiparticle exchange-polarization corrections. An effective procedure for constructing an optimized one-quasiparticle representation and correspondingly optimized bases of quasiparticle orbitals is adapted under the condition of maximum observance of the fundamental principle of gauge invariance and minimization of the contribution of gauge-noninvariant exchange-polarization amputation diagrams. The perturbation theory for calculating the parameters of diatomic molecules is generalized to the relativistic case in the Breit-Pauli approximation. As an example of application of new methods and procedures test calculations of energy parameters of atomic systems (for the purpose of check of quality of base of orbitals, efficiency of new schemes of the account of exchange-correlation corrections), in particular, amplitudes, forces of oscillators for a number of transitions for Na-like atomic ions, atoms of alkaline elements, spectroscopic factors F^* for the outer shells of some atoms, in particular, Ar, Xe, Ra, etc; it is shown that the obtained results have an accuracy not worse than the accuracy of the most powerful methods of modern theory of atomic systems;

The results of calculations of the bond energies and equilibrium distances, spectroscopic factors of core and valence shells, vertical ionization potentials, coupling constants and vibrational structure of photoelectron spectra of a number of molecular systems, in particular, diatomic molecules C_2 , N_2 , O_2 , F_2 , CO, CH, HF, as well as dimers of inert gases Ar, Kr, Xe and a detailed comparison with other versions of the FG method, in particular, standard variants of DV- X_α ., DV- X_α (TS), MTO, according to standard theory Hartree-Fock type, multi-configuration electron

propagator method, extended theory based on Koompans' theorem, etc. It is shown that the contributions of both more significant intra-core correlations and intra-valence ones are too important to achieve an adequate degree of description of molecule parameters; also, the analysis of the obtained data indicates the presence of strong correlation effects for heavy molecules, in particular, the possible collectivization of shells, the presence of "shadow" states in molecules with which there is strong mixing and which transmits the initial level force, "part of the spectrofactor". Consistent maximum precision accounting of exchange-correlation effects, reorganization effects within the combined theory leads to a significant improvement in the agreement of theoretical and experimental data on both ionization potentials and photoelectron spectra in general.

A new version of the quantum-mechanical approach in the spectroscopy of cooperative electron- γ -vibrational-rotational-nuclear transitions in the spectra of di- and polyatomic molecules during radiation (absorption) of a gamma quantum by a nucleus has been developed, including the current class of problems, associated with the external influence of the field of laser (razer, grazer) radiation. A new approach to calculating the probabilities of vibrational-rotational-nuclear transitions in the radiation absorption of a nucleus in a molecule is proposed, which generalizes the known Letokhov-Minogin model (simplified vibrational approximation), Glushkov-Khetselius et al model (based on type Simons-Parr-Finlan) and is based on the use of an optimized Fermi-liquid version of the method of the Kona-Sham density functional to describe the electronic structure of molecules. New data for calculating the gamma radiation and absorption spectra of the nucleus for $H^{127}I$, $H^{79}Br$, molecules, ^{85}Rb ^{133}Cs , as well as OsO_4 and IrO_4 are presented. A new non-empirical approach to the calculation of energy, polarization parameters of diatomic molecules in an intense electromagnetic field is developed and based on the density functional theory. It is adapted a new version of quantum-dynamic formalism to model the chaotic dynamics of diatomic molecules in the field using the following methods of chaos theory as Gottwald-Melbourne test, method of correlation integral, algorithms for average mutual information, false nearest neighbors, the Lyapunov's exponents & Kolmogorov entropy analysis, nonlinear prediction models based on algorithms of optimized trajectories, B-spline approximations, etc. There are listed new data on spectral parameters, dynamic, topological invariants (correlation dimension, Kaplan-York dimension, Lyapunov's exponents, Kolmogorov entropy, etc.) for GeO , ZrO , PbO molecules, polarization time series in a linearly polarized field of intensity up to 28 GW/cm^2 . The phenomenon of chaos in polarization time series for ZrO , PbO molecules in a linearly polarized field is discovered for the first time; it is shown that the chaotic Chirikov exponent significantly exceeds 1, and the first two Lyapunov exponents are positive.

Keywords: molecular spectroscopy, photoelectron spectra, cooperative electron- γ -nuclear transitions, Green's function, quasiparticle Fermi-liquid density functional, multibody perturbation theory, spectroscopy and chaotic dynamics of molecules in the electromagnetic field, dynamic and topological invariants.