

## ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертаційну роботу Ігнатенко Ганни Володимирівни “ТЕОРЕТИЧНА СПЕКТРОСКОПІЯ ТА ДИНАМІКА МОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ У ВІЛЬНОМУ СТАНІ ТА В ЗОВНІШНЬОМУ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОМУ ПОЛІ З УРАХУВАННЯМ ЕФЕКТІВ ХАОСУ”, представлену на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.05 –оптика, лазерна фізика

**Основною метою** дисертаційної роботи Терновського Валентина Борисовича є розв’язання низки надто актуальних, складних фундаментальних проблем 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, моделювання хаотичної динаміки двоатомних молекул у зовнішньому електромагнітному полі.

Загальновідомо, що спектроскопічні дані по різноманітним енергетичним та спектральним параметрам двоатомних та багатоатомних молекул, зокрема, потенціалам іонізації, потенціальним кривим енергії, параметрам коливальної структури, ймовірностям коливально-ротаційно-ядерних переходів мають очевидний дуже величезне значення для різноманітних додатків, у тому числі, в 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.

З огляду на величезне значення, яке відіграє інформація про енергетичні та спектральні параметри дво-та багатоатомних молекул для подальшого розвитку молекулярної оптики та спектроскопії та суміжних наукових напрямків, природно у сучасній теорії молекул добре відома досить велика кількість різних методів розрахунку їх характеристик з урахуванням в тій чи іншій мірі принципово важливих обмінно-кореляційних а також частково релятивістських ефектів. До числа найбільш широко використовуваних і досить популярних методів можна віднести такі відомі методи як методи самоузгодженого поля типу Хартрі-Фок-Рутаана, Хартрі-Фока-Слетера,  $X_{\alpha}$ -метод, у багато- та навіть мега-конфігураційних версіях, метод функціоналу густини у багаточисленних реалізаціях, метод функцій Гріна, метод зв’язаних кластерів, метод валентних зв’язків з конфігураційною взаємодією і різноманітні версії формалізму теорії збурень тощо. Зазначимо, що перелічені методи дозволили досягнути безпрецедентного прогресу у вивченні параметрів молекул, тем не менш, більшість з них не здатні в адекватній мірі забезпечити одночасний прецизійний опис важливих обмінно-кореляційних а також частково релятивістських ефектів, особливо у нових класах задач спектроскопії молекул з урахуванням ефектів інтенсивних взаємодій із зовнішніми полями і т.і. Тому, є очевидним, що тема дисертаційної роботи Ігнатенко Г.В. є актуальною та своєчасною.

ОДЕКУ Канцелярія  
Вх. 336  
14 09 2021 р.

**Актуальність** обраної теми дослідження підтверджує її зв'язок з низкою НДР Одеського державного екологічного університету, установи, де виконано роботу, а також проектів фундаментальних досліджень МОН України, у тому числі: “Розвиток та застосування нових обчислювальних методів в задачах математичної фізики, теорії ядра та адронних атомів, квантової геометрії” (№ держр. 0114U005145, 2014-2018pp.), “Розвиток та застосування нових методів обчислювальної математики, математичної фізики в задачах теоретичної квантової оптики, атомної, молекулярної спектроскопії”, № держр. 0116U002097, 2016-2020pp.), “Розрахунок енергетичних та спектроскопічних характеристик рідбергівських атомів та багатозарядних іонів на основі релятивістської багаточастинкової теорії збурень” (2019-2023pp.), “Розвиток та застосування хаос-геометричних та квантово-динамічних методів дослідження спектрів і динаміки лазерних систем та приладів надвисокочастотної електроніки” (2019-2023pp.) та інші.

**Зміст роботи.** Основна ідея даної дисертаційної роботи, яка об'єднує всі її розділи, пов'язана з розвитком нового послідовного, прецизійного підходу до розрахунку електронної структури, енергетичних та спектральних параметрів, коливальної структури фотоелектронних спектрів, кооперативних електрон-гамма-коливально-ротаційно-ядерних переходів в спектрах молекул, моделювання хаотичної динаміки двоатомних молекул у зовнішньому електромагнітному полі. Перейдемо тепер до детального аналізу змісту дисертації.

Дисертаційна робота має традиційну структуру і складається зі вступу, оглядового розділу, п'яти оригінальних розділів, загальних висновків та списку використаних джерел, а також додатку.

Перший розділ дисертації присвячений докладному огляду теоретичних методів розрахунку енергетичних та спектральних параметрів молекулярних систем, а також викладенню деяких важливих для даної роботи відомих положень сучасної квантово-механічної теорії молекул

Другий розділ присвячено викладанню теоретичних основ нового теоретичного підходу до обчислення електронної структури, енергетичних та спектральних параметрів, коливальної структури в фотоелектронних спектрах молекул, який базується на використанні звичайного формалізму методу функцій Гріну та так званої квазічастинкової Фермі-рідинної версії теорії функціоналу густини. Принциповою особливістю нового теоретичного підходу є забезпечення послідовного та прецизійного урахування складних обмінно-кореляційних ефектів, у тому числі, ефектів поляризаційної взаємодії, екранування валентних квазічастинок, енергетичної залежності масового оператора квазічастинок, тиску континууму тощо.

В межах нового комбінованого звичайного формалізму методу функцій Гріну та квазічастинкової Фермі-рідинної версії теорії функціоналу густини густина станів, яка описує коливальну структуру в молекулярних фотоелектронних спектрах, з прийнятною точністю апроксимується з використанням декількох констант зв'язку; при цьому обчислювальна процедура в новому підході істотно спрощена за рахунок використання наближення функціоналу

густини, в той час в звичайній версії методу функцій Гріну тут потрібно обчислювати суми другого порядку теорії збурень, що, як правило, призводить до досить високої погрішності при обчисленні молекулярних параметрів.

Третій розділ роботи присвячено викладенню нової версії формалізму багаточастинкової теорії збурень з оптимізованим квазічастинковим фермі-рідинним наближенням функціоналу густини, в якому базовими квантовими рівняннями є узагальнені рівняння Кона-Шема. Принципіальною особливістю нового теоретичного підходу 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 імовірність переходу в спектрі молекули, а також використання процедур послідовного урахування складних багаточастинкових обмінно-поляризаційних поправок, у т.ч., поправок за рахунок поляризаційної взаємодії, екранування валентних електронів, енергетичної залежності масового оператора тощо.

Четвертий розділ дисертації присвячено викладенню результатів апробації нового формалізму, зокрема, викладені дані розрахунків сил 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,  $Ar$ ,  $Xe$ ,  $Ra$ , енергій зв'язку, і рівноважних відстаней, спектроскопічні фактори основних і валентних оболонок для молекул  $C_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$ , а також димерів інертних газів  $Ar$ ,  $Kr$ ,  $Xe$ , вертикальних потенціалів іонізації, сталих зв'язку та коливальної структури фотоелектронних спектрів ряду молекулярних систем, молекулярних сталих, дипольних моментів тощо для молекул  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CH$ ,  $NF$ , димерів лужних елементів, у т.ч.,  $Na$ ,  $Rb$ ,  $Cs$ . Проведений аналіз даних, отриманих для низки молекул продемонстрував та підтвердив ефективність нових підходів, а також дозволив вперше виявити ряд унікальних особливостей у спектроскопії, напр., димерів лужних елементів.

П'ятий розділ дисертації присвячений викладенню основ лазерної (гразерної) електрон- гамма-коливально-обертально-ядерної спектроскопії молекул (нового розділу сучасної спектроскопії, який лежить на стику сучасної оптики і спектроскопії молекул та фізики ядер) і нової кількісної теорії кооперативних електрон-гамма-коливально-обертально-ядерних переходів у спектрах молекул; нова теорія узагальнює якісні моделі Letokhov-Ivanov-Minogin (наближення гармонічного осцилятора), а також Glushkov-Khetselius-Kvasikova (наближення модельного потенціалу) і базується на використанні формалізму методу функцій Гріну та квазічастинкової Фермі-рідинної версії теорії функціоналу густини для опису електронної структури молекул та міжатомного потенціалу. Наведені дані розрахунку на основі сформульованої теорії спектрів  $\gamma$ -випромінювання і поглинання ядра для  $H^{127}I$  (енергія  $\gamma$ -переходу в ядрі  $^{127}I$  203 keV),  $H^{79}Br$  (енергія  $\gamma$ -переходу в ядрі  $^{79}Br$  217 keV),  $^{85}Rb$   $^{133}Cs$ , (енергія  $\gamma$ -переходу в ядрі  $^{133}Cs$  81 keV), а також молекул  $OsO_4$  та  $IrO_4$

Шостий розділ дисертації присвячений викладенню основ нового ефективного підходу 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, а також методу моделювання, прогнозування часових рядів поляризаційних та інших характеристик молекул з використанням відомих методів теорії хаосу, напр., таких як методи аналізу на основі показників Ляпунова, ентропії Колмогорова, нові моделі нелінійного прогнозу на основі В-сплайнових апроксимацій та інші. Важливим результатом розділу є полягає у наведені даних розрахунку динамічних та топологічних інваріантів для низки молекулярних двоатомних систем GeO, ZrO, PbO в лінійно поляризованому електромагнітному полі інтенсивності, й фактично вперше виявленні елементів хаосу у часових серіях поляризації для молекул, напр., ZrO, PbO в електромагнітному полі.

У заклучній частині дисертації наведені загальні висновки.

**Наукова новизна положень, результатів, висновків дисертації.** На мій погляд, у даній дисертації отримано низку принципово важливих нових наукових результатів в межах 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, моделювання хаотичної динаміки двоатомних молекул у зовнішньому електромагнітному полі.

Розвинуто новий підхід до обчислення електронної структури, енергетичних та спектральних параметрів, коливальної структури в фотоелектронних спектрах молекул, який базується на використанні комбінованого формалізму методу функцій Гріну та квазічастинкової Фермі-рідинної версії теорії функціоналу густини, а також нової версії формалізму багаточастинкової теорії збурень з оптимізованим квазічастинковим фермі-рідинним наближенням функціоналу густини. Їх принципові елементи новизни пов'язані із послідовним та прецизійним урахування складних обмінно-кореляційних ефектів, у тому числі, ефектів поляризаційної взаємодії, екранування валентних квазічастинок, енергетичної залежності масового оператора квазічастинок, тиску континууму тощо.

До числа надто важливих результаті роботи також слід віднести й прецизійні дані щодо енергетичних та спектральних параметрів, зокрема, молекулярних сталих, спектроскопічних факторів, вертикальних потенціалів іонізації та інших параметрів, для цілої низки двоатомних молекул, у тому числі, димерів лужних атомів та інертних газів.

В дисертації вперше на кількісному рівні розроблені теоретичні основи лазерної електрон-гамма-коливально-ядерної спектроскопії молекул як нового напрямку сучасної спектроскопії, який лежить на стику сучасної оптики і спектроскопії молекул та фізики ядер, і розвинуті елементи нової кількісної теорії кооперативних гамма-коливально-ядерних переходів у спектрах двоатомних

та багатоатомних молекул. Представлені оригінальні, досить прецизійні дані для низки двоатомних молекул, у тому числі димерів лужних атомів.

Також розвинуті елементи нової кількісної теорії обчислення енергетичних, та поляризаційних параметрів двоатомних молекул в інтенсивному електромагнітному полі, а також методу моделювання, прогнозування часових рядів поляризаційних та інших характеристик молекул з відкриттям феномену хаосу для низки двоатомних молекул, зокрема, ZrO, PbO.

В дисертації вирішена нова наукова проблема: **теоретична кооперативна спектроскопія та нелінійна квантова динаміка молекул у вільному стані та в інтенсивному зовнішньому електромагнітному полі з урахуванням ефектів міжелектронної кореляції, хаосу та комбінованих внутріспектральних переходів.**

**Практичне значення наукових результатів дисертації** уявляється дійсно вагомим, оскільки отримані в роботі енергетичні та спектральні дані (частина даних взагалі вперше) для конкретних молекулярних систем вкрай необхідні для розв'язання широкого класу задач, зокрема, атомної і молекулярної оптики та спектроскопії, астрофізики, фізики атом-та іон-атомних зіткнень, фізики та хімії плазми, лазерної фізики і квантової електроніки, розробки нових ефективних схем генерації, включаючи створення мазерів, разерів, гразерів, а також суміжних галузей фізики, а саме спектроскопії атомних та ядерних систем. Насамкінець, особливу практичну значущість мають результати щодо обчислення енергетичних, та поляризаційних параметрів двоатомних молекул в інтенсивному електромагнітному полі, особливо нові прогностичні дані, а також авжеж можливості розвитку принципово нових методів теоретичного (на рівні комп'ютерного моделювання) фундаментальних характеристик в цілому атомно-молекулярних систем, нових методів зондування просторової структури молекулярних орбіталей, діагностику (наприклад, на основі таких технологій типу тритієвого зонду) тощо.

**Ступінь обґрунтованості наукових результатів й їхня достовірність** підтверджені докладним порівнянням розрахованих автором, на підставі своїх нових підходів, енергетичних, радіаційних та спектральних параметрів низки атомних та двоатомних систем у вільному стані, зокрема, молекул енергій зв'язку, потенціалів іонізації, спектроскопічних факторів для молекул C<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, з відповідними надійними експериментальними даними та їх добрим узгодженням. Всі основні результати дисертації є новими, строго обґрунтованими і доведеними; вони опубліковані у провідних наукових фахових виданнях і доповідалися на переважно міжнародних досить відомих конференціях, конгресах, симпозіумах та школах.

**Зауваження до роботи.** Слід зазначити зараз, що наведені нижче побажання і зауваження носять характер рекомендацій і ні в якому разі не стосуються основних положень цієї важливої та цікавої роботи.

**По-перше,** у вступі, а також у першому оглядовому розділі автор надає достатньо докладний та ретельний аналіз сучасних підходів в теоретичній молекулярній спектроскопії, приводячи список найбільш потужних та широко використовуваних методів квантової механіки молекул. В той же час навіть фахі-

вці вузького молекулярно-спектроскопічного профілю часто не мають належної інформації стосовно деяких сучасних методів молекулярної спектроскопії, тому, на мій погляд автору варто було б розглянути більш докладно переваги та недоліки таких потужних методів (очевидно, розроблених в останнє десятиріччя) як , наприклад, метод зв'язаних кластерів або метод валентних зв'язків з конфігураційною взаємодією.

По-друге, у другому розділі при викладенні основ нового теоретичного підходу до обчислення електронної структури, енергетичних та спектральних параметрів молекул, зокрема, формалізму методу функцій Гріну та квазічастинкової версії теорії функціоналу густини, автор вводить визначення потенціалу іонізації молекули, і формально визначає внески, обумовлені ефектами міжелектронної кореляції і реорганізації. На мій погляд, треба було більш докладно пояснити математичні аспекти урахування цих внесків як поправок молекулярної теорії збурень. Крім того, зв'язок полюсу відповідної функції Гріна і спектроскопічного фактору є дуже важливим питанням і мав бути більш докладно описаний.

По-третє, також у другому розділі при викладенні ключових положення квазічастинкової фермі-рідинної версії теорії функціоналу густини для молекулярних систем введені сталі бета. Але у подальшому розгляді фактично використано лише одна стала, яка безпосередньо пов'язана із спектроскопічним фактором. На мій погляд автору варто було б розглянути більш докладно інші сталі й пояснити їх аналогію із набором сталих загально відомої теорії фермі-рідини і скінченних фермі-систем (в теорії ядра) Ландау-Мігдала.

По-четверте, при діаграматизації ряду теорії збурень (розділ 3) автор докладно розглядає основні діаграми першого та другого порядків молекулярної теорії збурень, а також так звані фейнманівські діаграми із хартрі-фоковськими вставками. На мій погляд, внески цих діаграм слід було пояснити більш докладно, чим це зроблено в роботі, а також пояснити відповідний ефект компенсації низки діаграм. Принаймні в теорії молекул подібний ефект докладно раніше не розглядався, тому, можливо, автору слід було задекларувати це як також елемент новизни теорії.

По-п'яте. До числа безумовно нових результатів, представлених у розділі 4, відносяться дані, що стосуються деяких енергетичних і спектральних параметрів низки двоатомних молекул, зокрема, спектроскопічних факторів димерів інертних газів (зовнішніх оболонки) Ar, Xe та інших. Автор цілком вірно вказує в аналізі на наявність сильних кореляційних ефектів для вказаних молекул, зокрема, можливу колективізацію оболонки.. Очевидно, що цей висновок має велике значення для сучасної спектроскопії молекул. З цього приводу виникає питання мотивації вибору саме цих димерів інертних газів, а не інших. Більш того, ці важливі результати автора ставлять нові запитання, напр., буде лі цей ефект спостерігатися в молекулах, які містять важкі атоми лантанодів або актиноідів. Яка картина буде мати місце в цих складних системах. Навіть поверховий аналіз дозволяє зробити висновок, що фактично автор підійшов до відкриття абсолютно нової фізики, точніше, енергетики електронних оболонок важких молекулярних систем. Виникає також запитання щодо

значення релятивістських ефектів у таких системах. Авжеж ці питання в певній мірі виходять за межі даної роботи, але точка зору автору з цього приводу була б дуже цікава.

По-шосте. В розділі 6 автор вперше відкриває елементи оптичного хаосу в низці молекул, зокрема,  $ZrO$ ,  $PbO$  в електромагнітному полі. З цього приводу виникає питання мотивації вибору саме цих молекул, а не інших.

Методичні зауваження.

1) Як автореферат, так й сама дисертація, перевантажені аббревіатурами і скороченнями, причому як в українськомовному і особливо англomовному варіантах. Хоча в дисертації докладно надані відповідні пояснення, тем не менш це суттєво ускладнює читання безумовно нової та дуже цікавої роботи.

2) В роботі є невдалі аббревіатури (CCT, GF) та описки в тексті; напр., на мій погляд, замість англomовного терміну «ротаційні» (стани) слід використувати більш коректне «обертальні», а конструкція «імовірність електрон-гамма-коливально-ротаційно-ядерних переходів» здається дуже важкою для розуміння навіть вузькими фахівцями, не говорячи вже про інших; замість «обліку» слід вживати «урахування» тощо.

**Висновок.** З точки зору поставленої мети та вирішених задач, наукової новизни, теоретичної та практичної значущості отриманих результатів дисертаційна робота Ігнатенко Г.В. є завершеною роботою, в якій фактично закладені основи нового напрямку у сучасній оптиці та спектроскопії молекулярних систем - теоретичної кооперативної спектроскопії та нелінійної динаміки молекул у вільному стані та в інтенсивному зовнішньому електромагнітному полі з урахуванням ефектів міжелектронної кореляції, хаосу та комбінованих переходів в спектрі, яка базується на використанні комбінованого формалізму методу функцій Гріну та квазічастинкової Фермі-рідинної версії теорії функціоналу густини і нової версії формалізму багаточастинкової теорії збурень з оптимізованим наближенням функціоналу густини, що одночасно складає **вирішену наукову проблему.**

Зміст автореферату відповідає основним положенням роботи, які досить повно опубліковані у відомих наукових журналах (особливо слід відзначити значну кількість публікацій у міжнародних фахових журналах та виданнях, у т.ч. видавництва Springer, з досить високим імпаکت-фактором, що входять до міжнародних науково-метричних баз) і апробовані на відомих, як правило, міжнародних конференціях та конгресах.

**Використання результатів дисертації.** Результати дисертаційної роботи Ігнатенко Г.В. можуть бути використані у наукових планах та програмах досліджень відповідних установ, зокрема, університетів та інститутів МОН України, НАН України, а також взагалі організацій, де займаються розв'язанням широкого кола задач атомної, молекулярної, лазерної фізики, фізики плазми, астрофізики, радіоастрономії, фізики зіткнень тощо.

Вважаю, що дисертація Ганни Володимирівни “**Теоретична спектроскопія та динаміка молекулярних систем у вільному стані та в зовнішньому електромагнітному полі з урахуванням ефектів хаосу**” за своєю актуальністю, новизною, науковою цінністю та іншими показниками

відповідає вимогам пунктів 9, 10, 12-14 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів від 24.07.2013 р. №567 (із змінами і доповненнями) і наказу МОН України від 12.01.2017 р. № 40 щодо оформлення дисертацій, а авторка роботи, **Ігнатенко Ганна Володимирівна**, безумовно заслуговує на присудження їй наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.05 – оптика, лазерна фізика.

**Офіційний опонент:**

Доктор фізико-математичних наук, професор  
професор кафедри загальної та прикладної фізики  
Національного авіаційного університету,  
Заслужений діяч науки і техніки України  
10.09.2021

Кондратенко П.О.



Кондратенко Г.О.  
засвідчую  
Вчений секретар  
Національного авіаційного університету