

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

На правах рукопису

Квасикова Ганна Сергіївна

УДК 539.184: 539.192

**РОЗРАХУНОК МОЛЕКУЛЯРНИХ СТАЛИХ ТА ІМОВІРНОСТЕЙ
КООПЕРАТИВНИХ КОЛИВАЛЬНО-ЯДЕРНИХ ПЕРЕХОДІВ У
СПЕКТРАХ ДВОАТОМНИХ МОЛЕКУЛ**

01.04.05 – оптика та лазерна фізика

ДИ С Е Р Т А Ц І Я
на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник:
Хецеліус Ольга Юріївна
доктор фізико-математичних
наук, професор

ОДЕСА – 2016

ЗМІСТ

Список скорочень в тексті дисертації, сталі, одиниці	5
ВСТУП	6
РОЗДІЛ I ОГЛЯД СУЧАСНИХ МЕТОДІВ ОПИСУ	
ПОТЕНЦІЙНИХ КРИВИХ ЕНЕРГІЇ, МОЛЕКУЛЯРНИХ	
КОНСТАНТ ДВОАТОМНИХ МОЛЕКУЛ ТА КООПЕРАТИВНИХ	
КОЛИВАЛЬНО-ОБЕРТАЛЬНО-γ-ЯДЕРНИХ ПЕРЕХОДІВ В	
СПЕКТРАХ МОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ	14
1.1. Вступ. Загальна характеристика сучасних методів обчислень характеристик молекулярних систем	14
1.2. Потенціальні криві та молекулярні константи двоатомних молекул (лужних дімерів): Міжатомні потенціали	21
1.3 Якісні аспекти кооперативної електрон-гамма-ядерної спектроскопії молекул	28
1.4 Висновок до розділу I	35
РОЗДІЛ II НОВИЙ МЕТОД ОБЧИСЛЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ТА	
СПЕКТРАЛЬНИХ ПАРАМЕТРІВ (МОЛЕКУЛЯРНИХ СТАЛИХ)	
ДВОХАТОМНИХ МОЛЕКУЛ. СПЕКТРОСКОПІЯ	
КООПЕРАТИВНИХ ЕЛЕКТРОН-γ-ЯДЕРНИХ ПРОЦЕСІВ	36
2.1 Вступний коментар	36
2.2. Нова версія формалізму теорії збурень для двоатомних систем з модельним потенціалом нульового наближення та ефективним урахуванням обмінно-поляризаційних ефектів	39
2.2.1. Гамільтоніан молекул у загальному вигляді, густина станів та одноквазічастинкове представлення	39
2.2.2 Теорія збурень з модельним нульовим наближенням для двоатомних систем: Нульове наближення модельного потенціалу	48
2.2.3. Теорія збурень з модельним нульовим наближенням для двоатомних систем: Поправка першого, другого та вищих порядків	53

2.3. Квантова теорія спектрів γ -переходів ядром у двоатомній молекулі.	
Модель Летохова-Міногіна. Наближення Simons-Parr-Finlan	58
2.3.1 Квантова теорія спектрів γ -переходів ядром у двоатомній молекулі.	
Модель Летохова-Міногіна	58
2.3.2. Нова схема конструювання потенціальних енергетичних кривих двоатомних молекул. Узагальнене наближення Simons-Parr-Finlan	64
2.4. Висновки до розділу II	68
РАЗДЕЛ III РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКУ ПОТЕНЦІАЛЬНИХ КРИВИХ ЕНЕРГІЇ, МОЛЕКУЛЯРНИХ СТАЛИХ, ІМОВІРНОСТЕЙ КООПЕРАТИВНИХ ЕЛЕКТРОН-КОЛИВАЛЬНО-ЯДЕРНИХ ПЕРЕХОДІВ У СПЕКТРАХ ДВОАТОМНИХ МОЛЕКУЛ	69
3.1 Вступний коментар	69
3.2 Енергії дисоціації декотрих лужних дімерів. Тестові обчислення	70
3.3 Енергетичні параметри, молекулярні константи збуджених станів дімеру натрію: Дані тестових обчислень	72
3.4 Молекулярні константи для $^1\Sigma_g^+$, $(1)^1\Pi_u(B)$ станів двоатомних молекул Rb_2, Cs_2	74
3.5 Частоти коливальних переходів для $3^3\Sigma_g^+$ стану Cs_2 на основі рішення рівняння Клейна-Гордона-Фока. Можливе застосування до піон-атомних та молекулярних систем	76
3.6 Теоретичні потенціальні криві енергії, молекулярні константи для $^1\Sigma_g^+$, $(1)^1\Pi_u(B)$ станів двоатомних молекул $NaRb, KRb$	80
3.7 Потенціальні криві енергії, молекулярні константи, дипольні моменти, час життя коливальних станів для гетероядерних двоатомних молекул $AB: Na, K, Rb, Cs$	84
3.8 Спектри γ -випромінювання і поглинання ядра важких атомів в молекулах $H^{127}I$, $H^{79}Br$, $^{85}Rb^{133}Cs$, IrO_4 . Якісні елементи нової кооперативної γ -ядерної спектроскопії рідбергівських молекул	91

3.8.1 Спектри γ -випромінювання і поглинання ядра важких атомів в молекулах H^{127}I , H^{79}Br , ^{85}Rb ^{133}Cs	91
3.8.2 Якісні елементи нової кооперативної γ -ядерної спектроскопії рідбергівських молекул.....	97
3.9 Висновки до розділу III.....	100
ВИСНОВКИ	103
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	106

Список скорочень в тексті дисертації, сталі, одиниці

ДФ - Дірака-Фока (метод)

КЕД (QED) – квантовоелектродинамічний

КШ (KS) – Кона-Шема або Kohn-Sham (метод)

МП – модельний потенціал

ПП - псевдопотенціал

ССП – самоузгоджене поле

ТЗ – теорія збурень

ТЗХФ – багаточастинкова ТЗ з ХФ нульовим наближенням

ТЗДФ – багаточастинкова ТЗ з ДФ нульовим наближенням;

ФГ – функціонал густини (метод)

ХФ (HF)– Хартрі-Фоку (метод)

ХФР – Хартрі-Фок-Рутаана (метод)

DPF - прямий фітинг потенціалу

KG - Klein-Gordon з покращеним емпіричним

RM - Rosen-Morse

RKR - Rydberg-Klein-Rees

WKB – квазікласичне наближення

Фундаментальні сталі:

Швидкість світла $c=2,997925 \cdot 10^8$ м/с; Елементарний заряд $e=1,60219 \cdot 10^{-19}$ Кл;

Маса електрона $m=9,1095 \cdot 10^{-31}$ кг; Постійна Планка $\hbar=1,05459 \cdot 10^{-34}$ Дж·с;

Постійна Рідберга $R_\infty=1,0973732 \cdot 10^7$ м⁻¹ Борівський радіус $\hbar^2/me^2=0,5291773$ Å;

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

Одиниці. Всюди, де не зазначено, використані атомні одиниці: $e=1, \hbar=1, m=1$

($c=137,03597$). Атомні од. довжини, часу, швидкості: $\hbar^2/me^2=5,291773 \cdot 10^{-11}$ м,

$\hbar^3/me^4=2,4189 \cdot 10^{-17}$ с, $e^2/\hbar=2,1877 \cdot 10^6$ м/с. Атомна одиниця енергії (а.о.е.)

$me^4/\hbar^2=2Ry=27,2116$ эВ $=4,3598 \cdot 10^{-18}$ Дж $=2,19475 \cdot 10^5$ см⁻¹ ($me^4/2\hbar^2= Ry$ – Рідберг).

Енергія в кулонівських одиницях (к.о.): $1 \text{ к.о.е.} = Z^2 \text{ а.о.е.}$ (Z – заряд ядра атома).

ВСТУП

Актуальність теми. Актуальність теоретичного та експериментального вивчення різноманітних енергетичних та спектроскопічних характеристик двоатомних молекул залишається за теперішнього часу дуже високою, й насамперед, обумовлена потребами широкого кола фізико-хімічних додатків, у т.ч. необхідністю розв'язання нових високо енергетичних класів задач молекулярної оптики та спектроскопії, квантової електроніки, лазерної фізики, у тому числі, побудови кінетичних моделей нових лазерних систем, хімії та фізики плазми, наприклад, у сенсі нових принципів діагностики не тільки звичайної низько температурної плазми, але й так званої ультрахолодної, кріогенної плазми; стосовно останньої, варто зазначити, що докладне вивчення елементарних атомних процесів, які відбуваються в ультрахолодній плазмі, в останні роки стало одним із крупних напрямків досліджень самих провідних оптичних лабораторій світу; при цьому, спектроскопія так званих холодних дімерів лужних атомів, які знаходяться у рідбергівських станах, інтенсивно розвивається, й крім всього іншого, також потребує прецизійних даних про міжатомні потенціали, молекулярні константи і т.ін., особливо лужних дімерів. Докладні дані по основним енергетичним та спектральним параметрам двоатомних молекул також надто важливі й для досліджень з розробки нових принципів нелінійно-оптичних функціонування молекулярних та кластерних систем та приладів, сучасного квантово-оптичного приладобудування. Відкриття і активні теоретичні та експериментальні дослідження цілої низки нових нелінійно-оптичних явищ (процесів) у спектрах молекулярних систем, обумовлених взаємодією двоатомних молекул з інтенсивним лазерним випромінюванням, у т.ч. мультігенерації гармонік, незвичайного розсіювання електронів на молекулах при наявності зовнішнього лазерного поля, сильнопольового молекулярного Штарк ефекту, кооперативних електронно-коливально-обертально-гамма-ядерних переходів, взаємодії молекул з частинками (мюонна та піонна квантова хімія) тощо також суттєво стимулює розвиток нових, ефективних, прецизійних або удосконалення існуючих методів теоретичного опису і обчислення розрахунку енергетичних та спектро-

скопічних характеристик двоатомних молекул, параметрів нелінійних процесів за участю молекул, електронів, ядер, фотонів. Між тим, не дивлячись на досить величезну кількість різноманітних теоретичних методів сучасної оптики та спектроскопії молекул (квантової хімії), зокрема, мова йде про такі відомі методи як різноманітні версії теорії збурень (ТЗ) типу Релея-Шредінґеру, в яких, як правило, обмежуються лише поправками низьких порядків, методи самоузгодженого поля типу Хартрі-Фоку та Дірака Фока у багатоконфігураційних версіях, функціоналу густини, метод зв'язаних кластерів, накінець, нерелятивістські підходи, що базуються на прямому чисельному розв'язанні рівняння Шредінґеру і методі функцій Гріна (ФГ), більшість з них особливо при вивченні складних молекул часто не спроможні з достатньо високою для додатків точністю описати як стандартні набори молекулярних констант, так й відповідні спектроскопічні характеристики, зокрема, складних процесів за участю молекул, електронів, ядер, фотонів, напр., кооперативних коливально-гамма-ядерних переходів у спектрах. Традиційно принципово важливе значення відіграє обов'язковість коректного урахування багаточастинкових міжелектронних обмінно-кореляційних поправок, тут же слід згадати і про ступінь оптимізації використовуваних базисів електронних орбіталей у сенсі безумовного виконання принципу калібрувальної інваріантності тощо. Таким чином, на даний момент існує гостра необхідність побудови нових та удосконалення існуючих методів та моделей опису енергетичних та спектральних характеристик двоатомних молекул, молекулярних констант, а також обчислення характеристик нових можливих процесів кооперативної молекулярної оптики та спектроскопії.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження, виконані в роботі, увійшли в плани НДР Одеського державного екологічного університету (2010-2016): "Квантово-механічні методи розрахунку атомно-молекулярних систем у зовнішніх електричному і лазерному полях. Нелінійні селективні фотопроекти в атомах і молекулах", "Квантово-механічні методи розрахунку ядерних, атомних і молекулярних систем у зовнішніх електричному, магнітному і лазерному полях. Динамічний хаос в атомних і мульті-

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

Мета і задачі дослідження. Метою є розробка нового, послідовного неемпіричного методу прецизійного опису і розрахунку енергетичних та спектральних параметрів, молекулярних сталих, характеристик кооперативних коливально-гамма-ядерних переходів у спектрах двоатомних молекул на основі теорії збурень з модельним потенціалом нульового наближення.

Для досягнення мети були сформульовані такі наукові задачі:

- Розробити новий підхід до обчислення енергетичних та спектроскопічних характеристик двоатомних молекул, який базується на новій версії формально точної ТЗ типу Релея-Шредінгера із затравочним неемпіричним модельним потенціалом нульового наближення та ефективним урахуванням обмінно-кореляційних ефектів.
- Розробити нову схему конструювання міжатомного потенціалу двоатомної системи на основі потенціалів типу Morse, Simons-Parr-Finlan, яка точніше, ніж, існуючі аналоги, спроможна описати потенційні криві енергії і відповідний набір молекулярних констант двоатомних систем.

- Провести тестові обчислення низки енергетичних та спектральних характеристик, зокрема, енергій дисоціації, спектру збудження, молекулярних констант тощо для збуджених станів $n^1\Sigma_g^+$ ($n=4-8$) димеру Na_2 , $^1\Sigma_g^+$, $(1)^1\Pi_u(\text{B})$ станів димеру рубідію і кількісно з'ясувати важливість урахування складних багаточастинкових обмінно-кореляційних ефектів.
- Провести обчислення потенціальних кривих енергії, набору молекулярних констант, дипольних моментів, часу життя в основному та збуджених станах, зокрема, для $^1\Sigma_g^+$, $(1)^1\Pi_u(\text{B})$, $(2)^1\Sigma_g^+$ (1), $(2)^1\Pi_u(\text{C})$ станів димерів Rb_2 , Cs_2 гетероядерних молекул лужних атомів NaK , NaRb , NaCs , KRb , KCs , RbCs і провести порівняння із наявними експериментальними даними, а також результатами обчислень на основі найбільш потужних сучасних квантових методів.
- Розробити схему опису характеристик коливальних переходів молекулярних систем на основі чисельного рішення рівняння Шредінгера (Клейна-Гордона-Фока) з реалістичним молекулярним потенціалом.
- Розвинути нову схему обчислення характеристик кооперативних електрон-γ-ядерних переходів у спектрах молекулярних систем, обумовлених зміною в загальному випадку електрон-коливально-обертальних станів молекули при випромінюванні (поглинанні) гамма-кванта ядром, яка узагальнює відому модель Летохова-Міногіна і провести тестові обчислення спектру гамма випромінювання і поглинання ядра ^{127}I ($E_\gamma^{(0)}=203 \text{ keV}$) в молекулі H^{127}I .
- Провести вперше обчислення характеристик спектру гамма випромінювання і поглинання важких ядер (ймовірності коливально-обертально-гамма-ядерних переходів) в молекулах H^{79}Br (енергія гамма-переходу в ядрі ^{79}Br $E_\gamma^{(0)}=217 \text{ keV}$), $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$, (енергія гамма-переходу в ядрі ^{133}Cs $E_\gamma^{(0)}=81 \text{ keV}$) тощо.

Об'єкт дослідження – оптика і спектроскопія дваатомних молекул

Предмет дослідження – нова, прецизійна теорія розрахунку молекулярних сталих та ймовірностей кооперативних коливально-гамма-ядерних переходів у спектрах двоатомних молекул.

Методи дослідження: методи молекулярної оптики, спектроскопії, квантової механіки, квантової теорії випромінювання; обчислювальні методи в задачах моделювання молекулярно-спектроскопічних параметрів, обчислювальні методи, розв'язання систем інтегро-диференціальних рівнянь тощо.

Наукова новизна отриманих результатів визначається як новизною розроблених методів розрахунку енергетичних та спектроскопічних характеристик двоатомних молекул, молекулярних констант, параметрів кооперативних гамма-ядерних переходів, так і галуззю їх використання в оптиці та спектроскопії двоатомних молекул, і полягає у наступному:

1. Розроблено новий прецизійний підхід до обчислення енергетичних та спектроскопічних характеристик двоатомних молекул, у т.ч., потенційних кривих енергії, молекулярних констант, дипольних моментів тощо, який базується на новій версії формально точної ТЗ типу Релея-Шредінгера із затравочним неемпіричним модельним потенціалом нульового наближення та ефективним урахуванням обмінно-кореляційних ефектів шляхом використання багаточастинкових обмінно-поляризаційних функціоналів густини тощо.
2. Розроблено нову гібридну схему конструювання міжатомного потенціалу двоатомної системи з використанням вперше потенціалу Simons-Parr-Finlan, яка значно краще існуючих спроможна описати потенційні криві енергії і відповідний набір молекулярних констант двоатомних систем.
3. Наведені дані (частина даних з досить високою точністю отримана вперше) обчислень потенціальних кривих енергії, набору молекулярних констант ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e , $\omega_e z_e$, α_e , γ_e , дипольних моментів, часу життя в основному та збуджених станах, зокрема, для $^1\Sigma_g^+$, $(1)^1\Pi_u(B)$, $(2)^1\Sigma_g^+(1)$, $(2)^1\Pi_u(C)$ станів дімерів Rb_2 , Cs_2 гетероядерних молекул лужних атомів NaK, NaRb, NaCs, KRb, KCs, RbCs, і кількісно виявлено принципова для отриманні адекватної точності опису молекулярних параметрів важливість акуратного урахування ефектів поляризаційної взаємодії електронів через остов, їх взаємного екранування.
4. Вперше розроблені нову схему опису характеристик коливальних переходів молекулярних систем на основі чисельного рішення рівняння Шредінгера

(Клейна-Гордона-Фока) з реалістичним молекулярним потенціалом типу Simons-Parr-Finlan, що має широкі перспективи не тільки в класичній спектроскопії двоатомних молекул, а й в спектроскопії піон-атомно-молекулярних систем типу π^- , K^-AB та інших.

7. Розроблено нову схему обчислення характеристик кооперативних електрон- γ -ядерних переходів у спектрах молекулярних систем, обумовлених зміною в загальному випадку електрон-коливально-обертальних станів молекули при випромінюванні (поглинанні) гамма-кванта ядром, яка узагальнює відому модель модель Летохова-Міногіна на випадок використання реалістичних міжатомних потенціалів для двоатомних систем і наведені дані тестового обчислення спектру γ -випромінювання (поглинання) ^{127}I ($E_{\gamma}^{(0)}=203$ keV) в молекулі H^{127}I ; представлені також оцінки по ймовірностям коливально-ядерних переходів при γ випромінюванні і поглинанні важких ядер в молекулах OsO_4 , IrO_4 .

8. Вперше передбачені параметри спектру γ -випромінювання і поглинання ядер (ймовірності коливально-обертально- γ -ядерних переходів) в молекулах H^{79}Br (ймовірності коливально-обертально- γ -ядерних переходів) в молекулах H^{79}Br (енергія γ -переходу в ядрі ^{79}Br $E_{\gamma}^{(0)}=217$ keV), $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ (^{133}Cs ; $E_{\gamma}^{(0)}=81$ keV); показано, що не дивлячись на дуже малу ймовірність прямого електрон-гамма-ядерного переходу (^{133}Cs) в спектрі $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$, є можливим потужне посилення ефекту у випадку рідбергівських систем з ростом ймовірності на декілька порядків (у такому випадку є обов'язковим урахування, напр., каналу розпаду Szilard-Chalmers та ін.), відкриваючи можливості нової кооперативної γ -ядерної спектроскопії рідбергівських молекул.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблені в роботі нові методи опису та обчислення енергетичних та спектроскопічних характеристик молекулярних систем, й отримані на їх основі дані щодо цих параметрів для цілого ряду молекулярних систем можуть бути використані у широкому колі фізико-хімічних додатків, у т.ч. для розв'язання нових високо енергетичних класів задач молекулярної оптики та спектроскопії, квантової електроніки, лазерної фізики, у тому числі, побудови кінетичних моделей нових лазерних сис-

тем, хімії та фізики плазми, у т.ч., діагностики не тільки звичайної низько температурної плазми, але й так званої ультрахолодної, кріогенної плазми; набор даних, отриманих в роботі для спектральних параметрів низки двоатомних лужних молекул є принципово важливим для досліджень цілої групи нових нелінійно-оптичних явищ (процесів) у спектрах молекулярних систем, обумовлених взаємодією двоатомних молекул з інтенсивним лазерним випромінюванням, у т.ч. мультігенерації гармонік, незвичайного розсіювання електронів на молекулах при наявності зовнішнього лазерного поля, низки надто цікавих й незвичайних процесів кооперативної квантової оптики та спектроскопії, розв'язання нових класів задач, пов'язаних із взаємодією молекул із різноманітними частинками, в т.ч. мюонами, піонами тощо. Відкриваються принципово нові безпрецедентні практичні можливості для забезпечення контролю взаємодії електромагнітного випромінювання з молекулярними системами, вивчення принципово нових в молекулярній спектроскопії індукованих зовнішнім лазерним випромінюванням елементарних атомних процесів, реакцій розсіювання тощо.

Особистий внесок здобувача. Всі результати, які складають основний зміст дисертації, і стосуються нових методів теоретичного опису енергетичних та спектроскопічних характеристик молекул, молекулярних констант, параметрів кооперативних коливально-гамма-ядерних переходів у спектрах двоатомних молекул, отримані особисто автором. Одержані в роботі нові прецизійні спектроскопічні дані для декотрих двоатомних молекул, зокрема, щодо величин молекулярних сталих, ймовірностей кооперативних процесів тощо належать особисто автору. У роботах із співавторами автору належать основні ідеї, обґрунтування нових методів, їх аналітична та чисельна реалізація.

Апробація результатів дисертації. Головні результати роботи були представлені та обговорювались на таких наукових конференціях, конгресах: The Quantum Theory: Reconsideration of Foundations-6. (Linnaeus University, Sweden, 2012), The International conference “XXXII Dynamical Days Europe” (Gothenburg, Sweden, 2012), The 21st International Conference on Spectral Line Shapes (Saint Petersburg, Russia, 2012), 11th International Colloquium on Atomic Spectra

and Oscillator Strengths for Astrophysical and Laboratory Plasmas (Mons, Belgium, 2013), International Conference on Geometry (Odessa, Ukraine, 2013), 22nd International Conference on Spectral Line Shapes (UT Space Institute, Tullahoma, USA, 2014), The 6th International Scientific and Technical Conference "Sensor Electronics and Microsystem Technologies" (Odessa, Ukraine, 2014), The XIX International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology. (Taipei, Taiwan, China, 2014), The International Conference on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology (Odessa, Ukraine, 2015), XXIX International Conference on Photonic, Electronic, and Atomic Collisions (ICPEAC, Toledo, Spain, 2015), The International Conference «Quantum Geometry, Dynamics and Spectroscopy» (Odessa, Ukraine, 2015), The International Conference on Advances in Radioactive Isotope Science (ARIS 2011, Leuven, Belgium, 2011), Second European Nuclear Physics conference (EuNPC 2012): Achievements and Future Perspectives (Bucharest, Romania, 2012), The International Nuclear Physics Conference (INPC-2013, Firenze, Italy, 2013), The 21st International Symposium on the Photochemistry and Photo-physics of Coordination Compounds (Krakow, Poland, 2015), The 3rd European Nuclear Physics Conference (EuNPC2015, MartiniPlaza, Groningen, The Netherlands, 2015), і наукових семінарах НДІ фізики ОНУ ім. І.І. Мечникова, ОНПУ, ОДЕКУ.

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи викладені в більш ніж в 23 наукових публікаціях, в т.ч., 1 монографії (Springer), 9 статтях у провідних міжнародних фахових журналах і виданнях (всі входять до міжнародних науково-метричних баз типу Scopus та ін.), більш ніж 13 тезах і матеріалах доповідей на міжнародних конференціях.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 130 стор. машинописного тексту, містить у собі 15 рис., 14 таблиць, складається з вступу, 3-х розділів, висновків, списку використаних джерел (215 найм.).

РОЗДІЛ І

ОГЛЯД СУЧАСНИХ МЕТОДІВ ОПИСУ ПОТЕНЦІЙНИХ КРИВИХ ЕНЕРГІЇ, МОЛЕКУЛЯРНИХ КОНСТАНТ ДВОАТОМНИХ МОЛЕКУЛ ТА КООПЕРАТИВНИХ КОЛИВАЛЬНО-ОБЕРТАЛЬНО- γ -ЯДЕРНИХ ПЕРЕХОДІВ В СПЕКТРАХ МОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ

1.1 Вступ. Загальна характеристика сучасних методів обчислень характеристик молекулярних систем

Розвиток методів обчислень енергетичних та спектроскопічних характеристик молекулярних систем, звичайно, отримав свій початок із народженням теоретичних основ квантової механіки в 20-х роках минулого сторіччя. На протязі кілька десятиліть методи квантової хімії і молекулярної спектроскопії розвивалися і реалізовувалися в рамках досить складних теоретичних підходів, серед основних аспектів котрих ключова увага приділялася насамперед методикам коректного в тій чи іншій мірі обліку міжелектронних кореляцій, точніше обмінно-кореляційних ефектів, а також елементів електрон-ядерної динаміки (див., напр., [1-180]).

Дуже тонко весь шлях розвитку сучасної квантової хімії і молекулярної спектроскопії охарактеризували Бартлеттом і Мусьялом, точку котрих пізніше доповнив Вілсон, а саме: «З початку свого народження, квантова хімія і молекулярна спектроскопія розвиваються у багатьох аспектах як обчислювальні науки, які знаходяться на п'ятдесят років попереду калібрувальної теорії на решітці (теорія елементарних частинок), і є багатим джерелом нових ідей і нових підходів обчислення багатоферміонних систем» [4]. На рис. 1.1 наведена схематична діаграма залежності енергії молекулярної системи від між'ядерної відстані для систем, як у вільному стані, так і в хімічній реакції, що демонструє природу квантово-хімічних проблем. Основні задачі спектроскопії молекул

природно пов'язані із обчисленням потенціальних кривих енергії, енергій електронних, коливальних та обертових станів молекул, характеристик молекул у зовнішніх електромагнітних полях та багато інших.

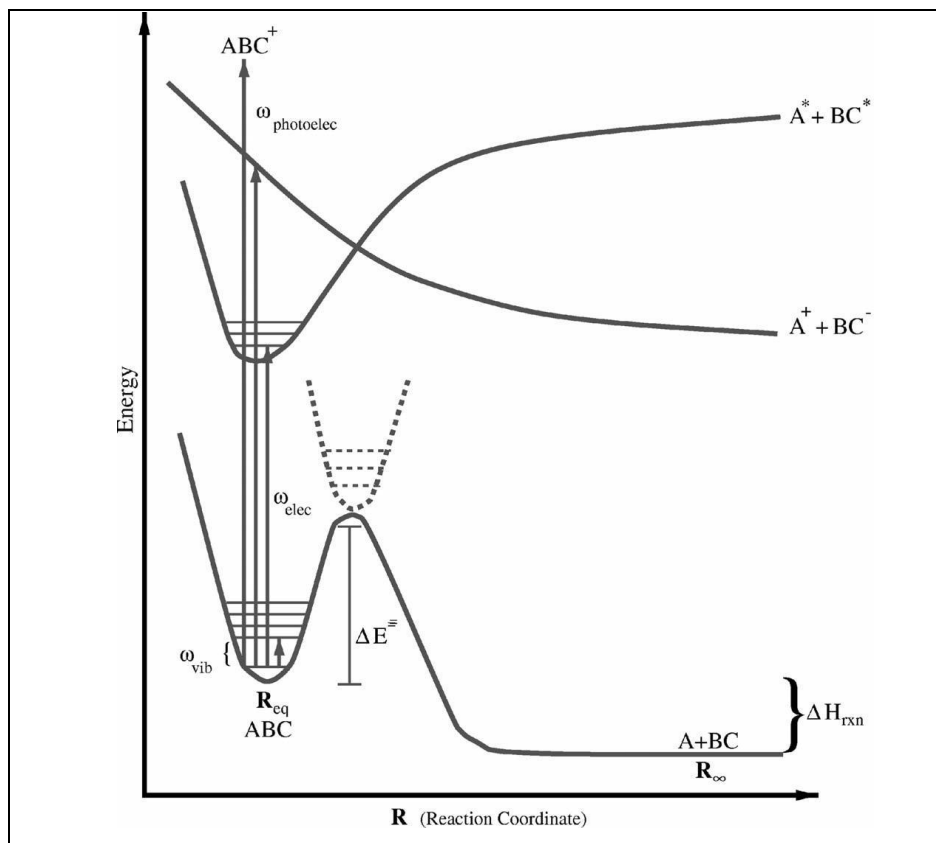


Рисунок 1.1 Схематична діаграма залежності енергії молекулярної системи від між'ядерної відстані, яка характеризує природу проблем квантової хімії та молекулярної спектроскопії [4].

Головною серед них є звичайно, розрахунок потенційних кривих двоатомних молекул і далі поверхонь потенційної енергії (ППЕ), які кількісно описують поведінку енергії електронів по відношенню до розташування ядер за умови виконання відомого фундаментального наближення Борна-Оппенгеймера або наближення «заморожених» ядер. Знаючи базис хвильових функцій основного і збудженого станів можна, в принципі, описати всі молекулярні параметри. Авжеж потрібно рішення рівняння Шредінгера, що дає як енергії і частоти

переходів, так і далі похідні дипольних моментів, ІК-інтенсивності і та ін.

Важлива інформація виявляється закладеною в електронні і фотоелектронні спектри молекул (порушені стани електронів). На основі матриці одночасткової густини легко визначаються такі молекулярні характеристики як дипольні моменти, константи надтонкого розщеплення, градієнти електричного поля. Крім того, розраховуються і параметри другого і більш високих порядків, такі як дипольна поляризованість, і хімічні зрушення ЯМР, і константи розщеплення. На основі знання похідних другого і вище порядків електричного поля визначаються гіперполяризуємість та відповідно нелінійні оптичні властивості молекул. З похідних, що відносяться до атомних зсувів у молекулах, виходять ангармонічні ефекти у коливально-обертальних спектрах.

Довгий час на протязі розвитку квантової хімії і молекулярної спектроскопії основна увага приділялася розвитку нерелятивістських методів рішення рівняння руху електронів, а саме, Шредінгеру для молекул, що складаються з порівняно легких елементів. Коли виявляються значущими релятивістські ефекти, природно виникає необхідність розв'язання для відповідних молекул релятивістського рівняння Дірака. Перші спроби врахувати релятивістські ефекти зводилися до розгляду ефектів Дарвіна, залежності маси від швидкості і спин-орбітальної взаємодії, які слід додавати до нерелятивістського рішення, що супроводжувалося введенням великої кількості тих чи інших спрощених апроксимацій, що пов'язують рішення рівнянь Шредінгеру і Дірака [3,155,156,165,166].

За теперішнього часу, рівень розвитку спектроскопії та квантової механіки молекул прийнято в певному сенсі визначати наявністю й можливостями комп'ютерних кодів, призначених для обчислень тих чи інших характеристик молекул. Серед розробок останніх років у цій галузі особливу увагу потрібно приділити декільком загальним і дуже важливим комплексам обчислень атомних і молекулярних властивостей, розроблених, зокрема, рядом американських та оксфордських груп. До числа широко розповсюджених та використовуваних чисельних кодів слід віднести такі комплекси як “GRASP”, “Dirac”, “BERTHA”,

“QED”, див. докладніше [98-108] та посилання в них). Зокрема, програма BERTHA реалізує нове формулювання теорії молекулярної структури в рамках релятивістської теорії Це призводить до простого та прозорого формулювання рівнянь Дірака-Хартрі-Фока-Брейта самоузгодженого поля поряд з моделями урахування електронної кореляції та ядерно-радіаційних ефектів. Основні задачі опису електронної структури молекул вирішуються прямим методом, заснованому на релятивістському узагальненні алгоритму МакМьоркі-Девідсона для молекулярних інтегралів, який економить ресурси пам'яті, але не набагато більш вимогливий до обчислювальних ресурсів, ніж зіставні нерелятивістського обчислення. Для молекул помірного розміру до 15 легких атомів або 100 електронів з релятивістськими обчисленнями невеликих молекул на сьогодні однією із найбільш популярних теорій є теорія Coupled-clusters пов'язаних кластерів [2-4]. Цей підхід є популярним и достатньо ефективним методом обчислень з урахуванням ефектів електронної кореляції, які не включені в наближення самоузгодженого поля. Серед інших відомих молекулярних кодів (комплексів) варто, звичайно, згадати такі коди як GAUSSIAN, MOLEC, MOLCAS, DFT, MP2, CCSD(T) SUPERMOL-ISAN та інші (див. веб стор. en.wikipedia.org/wiki/List_of_quantum_chemistry_and_solid-state_physics_software, де наведений достатньо повний лист існуючих на сьогодні різноманітних квантово-хімічних кодів) [89-108]. Хоча такий досить потужний арсенал методів в принципі повинен був би дозволяти розв'язувати будь які проблеми сучасної квантової механіки та спектроскопії молекул, але насправді із різних причин (див. нижче) цього не відбувається. Серед причин також треба згадати, крім всього іншого, й ту обставину, що у багатьох задачах сучасної молекулярної оптики та спектроскопії вагомими є різноманітні фізичні чинники та ефекти, які не охоплюються сучасними обчислювальними молекулярними кодами.

Виходячи з цього, варто звернути увагу на групу тих підходів, основи яких були закладені з початку в теорії багатьох частинок, твердих тіл або, скажемо, надпровідності і, взагалі кажучи, в теорії стали потужним стимулом і засобом для розробки та адаптації нових концепцій в теорії молекул [1-8]. Строго

кажучи, в основі згаданих багаточастинкових узагальнень для молекул лежить синтез кластерного розкладання, підсумовування бракнеровських сходових діаграм, підсумовування різних класів діаграм Гелл-Манна і далі розвиток та узагальнення різноманітних версій багаточастинкової теорії збурень (ТЗ) (Келлі, 1969; Іванов-Толмачев, 1969; Бартлетт и Сільвер, 1974) (див. [1-7]). Використання методів квантової теорії поля в теорії молекул відкрило перспективи розвитку вкрай ефективних і послідовних підходів до урахування ефектів кореляції в багатоелектронних системах. Зокрема, значний імпульс обчисленням молекулярних систем, зокрема, опису потенційних кривих, коливальної структури, молекулярних сталих, ймовірностей та перерізів електрон-молекулярних зіткнень був наданий в результаті розвитку нових підходів що базуються на методах квантової теорії поля та статистичної фізики, зокрема, методі функцій Гріна, техніці систем багатьох частинок, формалізмі функціоналу густини [1-180]. Слід нагадати, що для молекул і твердих тіл більшість дослідників за попереднього часу активно використовує різні версії (нерелятивістські та релятивістські) теорії функціонала густини, основи якої були закладені у відомих роботах Кона-Шема [168] (див. також [168-174]). Метод функціоналу густини є досить ефективним в обчислювальному відношенні, і одночасно достатньо обґрунтованим.

Інший досить загальний підхід - метод функції Гріна, початково розроблений в квантовій теорії поля, квантовій електродинаміці і далі квантовій теорії твердих тіл [1-6,175-177]. Ключова характеристика молекулярної системи – густина станів, що, напр., описує коливальну структуру молекулярних електронних спектрів. До того ж в рамках одноквазічастинкового наближення є можливість розвивати методики урахування ефектів перебудови молекулярної системи, а також багатоелектронних ефектів кореляції та обміну, які в молекулярних задачах, як відомо, на порядок більш складні ніж у відповідних атомних задачах. Тем не менш, не дивлячись на досить добре розроблені якісно-фізичні аспекти проблеми застосування методу функцій Гріна виявляється, насправді, часто надто громіздким і вимагає завдання в якості вихідних даних параметрів

геометрії молекули, частоти і потенційні функції початкового та кінцевого станів. Так як в більшості випадків для багатьох молекул хоча б частину цих даних як і раніше є недоступною, необхідно проводити додаткові розрахунки з метою визначення відсутніх даних виходячи з порівняння теорії з експериментом. Наприклад, відомі коефіцієнти Франка-Кондона є функціями похідних різниці між потенційними кривими початкового і кінцевого станів по відношенню до нормальних координат. Тут виявляються необхідними високо точні розрахунки для отримання прийнятних результатів в рамках вищезазначених методів. Стандартний підхід у цій ситуації пов'язаний із застосуванням обчислень на основі методу, скажемо, Хартрі-Фока (ХФ) [1-6].

Охоплюючи широке коло завдань сучасної механіки та спектроскопії молекул, пов'язаних із теоретичним вивченням характеристик потенціальних кривих енергії, енергій електронних, коливальних та обертальних станів молекул, характеристик молекул у зовнішніх електромагнітних полях, а також багаточисельних радіаційних та за рахунок зіткнень ефектів і процесів, у тому числі, збудження, іонізації, дисоціації і та ін., природно слід нагадати про такі стандартні методи як різні версії методу самоузгодженого поля типу Хартрі-Фока-Рутаана (ХФР), ХФ-Слетера, версії формалізму теорії збурень (ТЗ) Релея-Шредінгера, Меллера-Плессета, ТЗ по $1/Z$ (Z - заряд ядра), ТЗ з модельним потенціалом нульового наближення, з ХФ або ДФ нульовим наближенням, метод псевдопотенціалу, різні нерелятивістські і релятивістські версії методу функціонала щільності (Кона-Шема), наближення випадкових фаз в нерелятивістському і релятивістському варіантах, метод одно- і багатоканального квантового дефекту та ін., фактично всі базуються на наближенні самоузгодженого поля і моделі незалежних квазічастинок (див., напр., [1-180]). Хоча перелічені підходи у більшості випадків і дозволили отримати достатньо багато корисної інформації про різні, в основному, класичні спектроскопічні характеристики атомів, молекул, багатьох елементів таблиці Менделєєва, особливо, що стосуються електронної структури, спектрів збуджених станів та ін., проте при використанні в багатьох сучасних задачах стикаються з дуже суттєвими труднощами. Дійсно, численний досвід їх застосування показав, що розрахунок спектрів і спектральних характеристик складних важких і надважких багатеелектронних

систем, включаючи спектри високо збуджених і автоіонізаційних станів, що лежать в області континууму, зіткнень констант, моделювання динаміки систем в сильних зовнішніх полях, зокрема, в електричному полі та полі інтенсивного лазерного випромінювання та ін., не кажучи вже про складні молекулярні системи, призводить або до свідомо не точних даних або пов'язаний з практично нездоланими обчислювальними труднощами [1,23-63, 82-170,465,466,469]. Подальше узагальнення простих версій методів самоузгодженого поля включало розвиток методів конфігураційної взаємодії (багатоконфігураційне наближення Хартрі-Фока, Хартрі-Фока-Рутаана та інші), які істотно поліпшили точність і ефективність розрахунку молекулярних властивостей в порівнянні зі згаданою вище стандартними версіями одно-конфігураційних методів Хартрі-Фока, перш за все, за рахунок більш прецизійного урахування обмінно-кореляційних ефектів. У задачах на розсіювання, захоплення і зіткнення різних частинок з атомами і молекулами розвиток отримують теорії типу coupled-channel «Variational Continuum Distorted Wave», різні модифікації вельми популярного R -матричного методу, а також узагальнення відомого ДФ методу на випадок урахування мультиполярності у відповідних операторах (див., напр., [1]).

Слід зауважити, що незважаючи на колосальний прогрес сучасної теорії обчислень енергетичних та спектроскопічних характеристик молекул, більшість із згаданих й активно використовуємих методів поряд з відомими перевагами мають і цілий ряд класичних недоліків, внаслідок чого до сих пір інформація про фундаментальні характеристики різних класів молекул залишається відсутньою.

Слідуючи [5], нагадаємо найбільш фундаментальні з них, а саме:

- 1) невисока точність обчислення матричних операторів різних фізичних величин;
- 2) недостатньо швидка збіжність відповідних рядів ТЗ;
- 3) невиконання принципу калібрувальної інваріантності при обчисленні радіаційних параметрів, ймовірностей переходів, дипольних матричних елементів тощо;
- 4) значні принципові і обчислювальні труднощі, пов'язані з урахуванням

складних кореляційних ефектів (незважаючи на відомий прогрес обчислювальної техніки).

Застосування у розрахунках базисів хвильових функцій, що генеруються в методах ССП типу ХФ, ХФР та ін., в розрахунках спектрів, потенціальних кривих, дипольних моментів, перерізів електрон-молекулярних зіткнень для багатоелектронних молекул часто призводить до відмінностей в даних в кілька порядків (див. [1-8]). Для складних суттєво багаточастинкових систем, високо розташованих та автоіонізаційних молекулярних станів є вкрай істотним внесок таких специфічних ефектів як колективні багаточастинкові кореляційні ефекти, енергетична залежність міжчастинкової взаємодії, ефект швидкого розмазування вихідного стану по неозорому набору конфігурацій, тиск континууму і інші, які в рамках більшості із згаданих методів досі не допускають адекватного опису. Зазначені недоліки особливо драматично проявляються при теоретичному дослідженні суттєво багатоелектронних молекул, або молекул, що містять важкі елементи, або, нарешті, молекулярних систем, які знаходяться в зовнішньому полі, скажімо, лазерного випромінювання. Останній клас задач є відносно новим і в даний час можна констатувати досить драматичну ситуацію з дослідженнями в області, в якій, залишаються не до кінця розв'язаними проблемами такі питання як урахування кореляцій і ядерної динаміки при описі процесів в молекулах у зовнішньому електромагнітному полі.

1.2 Потенціальні криві та молекулярні константи двоатомних молекул (лужних дімерів): Міжатомні потенціали

Оскільки основними об'єктами дослідження в роботі будуть двоатомні гомо-та гетеро-ядерні молекули лужних елементів, розглянемо докладніше методи дослідження саме цих молекул, хоча, зрозуміло, що підходи, що розглядаються в принципі, застосовувалися й для інших молекул. Слід з початку нагадати, що більшість робіт по вивченню характеристик цих молекул проводилась із використанням різноманітних версій методу самоузгодженого поля, мо-

лекулярної версії методу квантового дефекту, методів модельного потенціалу (МП) та псевдо-потенціалу (ПП) (див. огляди та оригінальні роботи, напр., [124-158]). Зокрема, такі молекули як дімери літію або натрію (обчислення енергій дисоціації, потенціалів іонізації) досліджувалися за допомогою низки версій методу МП, ХФ, багатоконфігураційних теорій, зокрема: гаусів ПП і модельна хвильова функція, потенціал Геллмана і Гауссова модельна хвильова функція, потенціал Геллман і гайтлер-лондонівський анзац зі слетеровськими орбіталями, ХФ потенціал і гайтлер-лондонівський анзац зі слетеровськими орбіталями, модельний ПП Далгарно, ПП і 19 - конфігураційна хвильова функція; метод ПП з використанням гаусових базисів орбіталей; метод ХФ з урахуванням конфігураційного взаємодії і з використанням наближених натуральних орбіталей; різні версії ТЗ з модельним потенціалом нульового наближення; метод функціонала густини, у т.ч. наближення локальної густини; напівемпіричний розрахунок по теорії збурень по $1/Z$; *ab initio* валентний розрахунок по теорії збурень з використанням HONDO code і компактного ефективного і поляризаційного типу Далгарно потенціалів; різні версії багатоконфігураційного наближення ХФ із різним ступенем урахування обмінно-кореляційних поправок; модельний ПП плюс поляризаційний тип Далгарно.

Для ілюстрації можливостей перелічених методів варто привести таблицю 1.1, яка містить експериментальні дані, а також результати розрахунків енергій дисоціації лужних дімерів на основі різноманітних (у т.ч. перелічених вище) методів, зокрема: а - b - гаусів ПП і модельна хвильова функція, с - потенціал Геллмана і Гауссова модельна хвильова функція, d - потенціал Геллман і гайтлер-лондоновських анзаців зі слетеровськими орбіталями, е - Хартрі-фоківський потенціал і гайтлер-лондоновських анзаців зі слетеровськими орбіталями, f - модельний ПП і 19 - конфігураційна хвильова функція, g - метод Хартрі-Фокса з урахуванням конфігураційного взаємодії з використанням наближених натуральних орбіталей; h- ТЗ з модельним нульовим наближенням Glushkov; i - метод функціонала щільності, наближення локальної густини, j - напівемпіричний розрахунок по теорії збурень по $1/Z$; k - *ab initio* валентний

розрахунок по теорії збурень з використанням HONDO code і компактного ефективного і поляризаційного типу Далгарно потенціалів; m, n, o, p- багатоконфігураційне наближення; s - модельний псевдопотенціал плюс поляризаційний тип Далгарно; q- метод зв'язаних кластерів (coupled cluster-CCSDT) Derevianko et al; r - наша теорія (з [5,124-158]).

Таблиця 1.1

Теоретичні та експериментальні дані по енергіям (в еВ)дисоціації димерів лужних елементів (див. текст)

AB	a	b	c	d	e	f,g	h	i	j	k	l	mno	q
Na ₂	0,74	1,33	0,25	0,23	0,25	0,59 ^g	0,72	0,64		0,73	0,73		-
K ₂	0,52	0,64	0,09	0,12	0,24	0,46 ^g	0,52	0,47	0,49	0,53	0,53	0,54 ^p 0,55 ^m	- -
Rb ₂	0,49	0,49	0,02				0,48	0,41	0,46	0,50	0,50	0,49 ⁿ	-
Cs ₂	0,45	0,25	0,01				0,40	0,35	0,44	0,44	0,44	0,45 ^o 0,40 ^s	- -
NaK	0,654	0,90	0,15				0,62						0,665
NaRb	0,624	0,79	0,09				-						0,64
NaCs	0,614	0,79	0,09				-						0,63
KRb	0,523						-						0,53
KCs	0,505						0,61						0,52
RbCs	0,476						-						0,484

В останні роки для вивчення енергетичних, радіаційних та спектральних молекул лужних елементів, крім перелічених вище, стали використовуватися й такі досить потужні методи як різноманітні наближення в рамках методу зв'язаних кластерів (coupled cluster-CCSDT), методу валентних зв'язків (RCI-VB) з конфігураційною взаємодією та інші; крім цих підходів, особливу групу методів щодо обчислення молекулярних характеристик складають методи, які засновані на різноманітних процедурах фітінгу наявних експериментальних

даних щодо двоатомних молекул, зокрема, дімерів лужних елементів. Серед найбільш успішних версій таких підходів слід згадати так званого метод *inverted perturbation approach*, а також розвинутій зовсім недавно модельні емпіричні версії методу фітінгу потенціальних кривих енергії [40,41,53,125,146,151-155].

Хоча останні підходи, як буде видно у подальшому, дозволили отримати досить високий навіть прецизійний рівень опису молекулярних констант деяких дімерів лужених елементів, але той факт, що вони суттєво опираються на використання емпіричних даних молекул, які досліджуються, суттєво зменшує область їх загального використання, а також ефективність застосування до молекул, інформація про характеристики яких або є досить уривчастою й не зовсім точною, або відсутня зовсім.

Для обчислення апроксимації потенціальних кривих енергії молекул та обчислення молекулярних констант на протязі дослідження двоатомних молекул, у тому числі, молекул лужних атомів, часто застосовували різноманітні міжатомні аналітичні потенціали двоатомних молекул.

Авжеж, першим найбільш простим і наявним наближенням до опису потенціальних кривих енергії молекул є наближення гармонічного осцилятора. Довгий час широку популярність при описі потенціальних кривих молекул з використанням спектральних даних мав фактично квазікласичних метод *Rydberg-Klein-Rees (RKR)*. Він базується на використанні квазікласичного *WKB* наближення першого порядку для обчислення поворотних точок для кожного коливального рівня. Базова умова квантування (див., напр., [1]):

$$(v + \frac{1}{2})\pi = (\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar}) \int_{R_1(v)}^{R_2(v)} [E_{v,J} - U_J(R)]^{1/2} dR \quad (1.1)$$

Тут, звичайно, E – енергія коливального стану, $U_J(R)$ - ефективний потенціал, $R_1(v)$, $R_2(v)$ - внутрішня та зовнішня поворотні точки відповідно. Поворотні точки визначаються умовою:

$$E_{v,J} = U_J(R_1(v)) = U_J(R_2(v)) \quad (1.2)$$

Коливальне квантове число v фактично трактується як безперервна функція енергії й умови для визначення поворотних точок даються відомими виразами:.

$$R_1(v) - R_2(v) = 2\sqrt{\frac{\hbar^2}{2\mu}} \int_{v_0}^v \frac{dv'}{[G(v) - G(v')]^{1/2}} \quad (1.3a)$$

$$\frac{1}{R_1(v)} - \frac{1}{R_2(v)} = 2\sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}} \int_{v_0}^v \frac{B_{v'}}{[G(v) - G(v')]^{1/2}} dv' \quad (1.3b)$$

де коливальне квантове число v_0 відповідає мінімуму енергії і є $v_0 = -\frac{1}{2} - \frac{Y_{00}}{\omega_e}$

Зазначимо, що цей підхід був особливо популярний в кінці минулого сторіччя.

Серед міжатомних аналітичних потенціалів двоатомних молекул особливо популярність отримали такі потенціали як Morse, Rosen-Morse, Manning-Rosen, Hulbert and Hirschfelder, Dunham, Poschl-Teller, Deng-Fan, hyperbolic Scarf та інші [2-7,39,74, 130, 182]. Наприклад, потенціал Morse має добре відомий вигляд (див., напр., [1]):

$$U^{Morse}(R) = T_e + D_e \left[1 - e^{-2\beta(R-R_e)/R_e} \right]^2 \quad (1.4)$$

де T_e , D_e , R_e - відповідно електронна енергія, енергія дисоціації, і рівноважна відстань двоатомної молекули, а параметр β пов'язаний із молекулярними константами (у т.ч. ω_e – коливальною константою):

$$\beta = \sqrt{\frac{\pi c \mu}{\hbar D^e}} \omega_e, \quad D^e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e}. \quad (1.5)$$

Потенціал Rosen-Morse має такий відомий вигляд:

$$U_{\text{RM}}(r) = B \tanh(r/d) - C \operatorname{sech}^2(r/d), \quad (1.6)$$

де B , C , d – параметри потенціалу, які повинні бути визначені, напр., з умови фітінгу експериментальних спектральних даних. Цікаво, але цей потенціал в останні роки використався саме при описі потенціальної кривої енергії, а також подальшого обчислення молекулярних констант саме дімерів лужних елементів. Напр., в роботі Tao Chen et al [130] з використанням потенціалу типу (1.6) обчислені частоти (енергії) коливальних переходів для $3^3\Sigma_g^+$ стану Cs_2 . Насправді, потенціал роботи [130] – так званий покращений потенціал Rosen-Morse:

$$U_{\text{RM}}(r) = D_e \left(1 - \frac{e^{\alpha r_e} + 1}{e^{\alpha r} + 1} \right)^2, \quad (1.7)$$

де $\alpha = 2d$.

Відомий потенціал Hulbert and Hirschfelder фактично узагальнює потенціал Morse і має відому п'ятипараметричну форму (див., напр., [1]):

$$U^{\text{HH}}(R) = T_e + D^e [(1 - e^{-x})^2 + cx^3(1 + bx)],$$

$$x = \frac{\omega_e}{2(B_e D^e)^{\frac{1}{2}}} \left[\frac{R - R_e}{R_e} \right]$$

$$c = 1 - \frac{1}{\beta R_e} \left(1 + \frac{\omega_e \alpha_e}{6B_e^2} \right)$$

$$b = 2 - \frac{1}{c} \left[\frac{7}{12} - \frac{1}{\beta^2 R_e^2} \left(\frac{5}{4} + \frac{5\omega_e \alpha_e}{12B_e^2} + \frac{5\omega_e^2 \alpha_e^2}{144B_e^4} - \frac{2\omega_e x_e}{3B_e} \right) \right] \quad (1.8)$$

B_e - звичайна оберտальна константи; b, c – параметри.

Далі слід зазначити, що для опису потенціальних кривих енергій двоатомних молекул особливо популярність мала так звана техніка розкладання Dunham (див., напр., [1]). Хоча ця техніка широко використовується до сих пір, на наш погляд, й, як це було показано Simons, Parr, Finlan [128] (див. також [3]), більш ефективним є розкладання саме цих авторів, оскільки воно значно краще описую функціоналу форму потенційних кривих. Йог стандартний вигляд є:

$$U(r) = B_0 [(r - r_e)/r]^2 \{ 1 + \sum_n b_n [(r - r_e)/r]^n \} \quad (1.9)$$

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

Наведені вище потенціали описують область потенціальної кривої енергії в околі мінімуму, в той час як на дальніх відстанях їх використання насправді не є правомірним. Ця проблема звичайно розв'язується шляхом використання для апроксимації потенціальної кривої енергії на великих відстанях R розкладань типу:

$$U(R) = D^e - \sum_n \frac{C_n}{R^n} \quad (1.10)$$

Число членів (1.9), які звичайно залишають в розгляді залежить від фізичних особливостей задачі, класу молекул і типу характеристик, які обчислюються. Існує досить величезне число робіт, в яких при тих чи інших умовах обчислювалися коефіцієнти розкладання типу (1.9) для різних класів молекул та задач (докладніше див., напр., [1-6]).

Стосовно застосування вище наведених потенціалів, а також різноманітних методів, перелічених вище, до двоатомних молекул лужних атомів (див., напр., [1-6, 64.65, 124-158]), слід зазначити, що у більшості випадків, особливо при використанні експериментальної інформації вказані вище методики із різним ступенем точності дозволяли описувати потенціальні криві лужних дімерів (до речі переважно в основному стані), причому більше уваги приділено дімерам легких лужних атомів. Стосовно більш важких молекул, що містять атоми рубідію, цезію, або францію, відповідно й робіт й отриманих даних по спектроскопії таких молекул значно менше. Основний висновок, який зроблено у переважній більшості робіт, це, по-перше, признання принципово важливого значення урахування багаточастинкових обмінно-кореляційних ефектів при обчисленнях молекул лужних елементів; по-друге, інформації щодо всього набору енергетичних, радіаційних, спектральних параметрів не тільки легких, але й більш важких молекул, на тільки даних стосовно електронних термів, але й інформації про коливальні та обертальні стани шуканих молекул тощо, абсолютно не є достатньо, тому подальші дослідження вказаних молекул залишаються дуже актуальним, складним й принципово важливим класом задач сучасної молекулярної спектроскопії (докладніше див., напр., [1-6, 64.65, 124-158]).

1.3 Якісні аспекти кооперативної електрон-гамма-ядерної спектроскопії молекул

Вище мова йшла в основному про стандартні класичні задачі сучасної молекулярної оптики та спектроскопії. В той же час в останні роки істотний розвиток отримують нові напрямки досліджень у молекулярній спектроскопії, пов'язані у більшості випадків із накладенням на молекулярну систему зовнішніх електричного, магнітного поля або поля лазерного випромінювання. лазерного полів. В останні роки новий інтерес викликає група фізичних процесів, пов'язаних з кооперативними електрон гамма-, бета-, мюон-, нейтрон-ядерними процесами і так далі (див., напр., [11,12]) в молекулярних системах. Загальнові-

домий ефект Szilard-Chalmers (L. Szilard and T. A. Chalmers, Nature (London) 134, 462 (1934)) – один з перших відкритих ефектів у цій галузі; його фізики добре відома й фактично пов'язана із процесом дисоціації молекули під дією випромінювання γ -квантів з великою енергією. До цього ж кола ефектів відноситься також й добре відомий ефект Мессбауера, який описує резонансне випромінювання і поглинання гамма-променів ядром атома в твердому тілі (конденсованому середовищі).

Так звані кооперативні електрон-гамма-ядерні процеси в молекулах у, які ми вивчаємо далі, у певному сенсі виявляються спорідненими ефектам Мессбауера, Сциларда – Чалмерса, тим не менш, теорія їх опису має відмітні особливості. (див. напр., [18-20,22-26,32-34, 185-190]).

Перші спроби в основному якісного опису кооперативних електрон-гамма-ядерних ефектів в молекулах були зроблені спочатку В.С. Летоховим (Інститут Спектроскопії АН СРСР), й далі Летоховим-Міногіним-Івановим щодо оцінки спектру коливально-ядерних γ -переходів ядра в двоатомних і багатоатомних молекулах; крім цього, варто також згадати прості моделі щодо опису зміни обертового стану двоатомної молекули за рахунок ефекту віддачі Підгорецьким та Ройзенем (Об'єднаний інститут ядерних досліджень ОІЯД, Дубна). Докладний аналіз основних робіт по спектроскопії кооперативних, причому не тільки електрон-гамма-ядерних ефектів, а також електрон-бета-мюон-нейтрон-ядерних процесів докладно представлено, напр., в оглядах Springer [11,12], а також в [41].

З фізичної точки зору, при випусценні або поглинанні γ – кванта ядром в молекулі природно має місце зміна електронного, коливального (коливально-обертового) стану молекули [26]. В результаті таких коливально-обертово-ядерних переходів ядра в молекулі ядерна лінія γ – випромінювання (поглинання) набуває складну структуру. Зокрема, близько шуканих γ - ліній вільного ядра виникає система супутників, віддалених від основної гамма лінії на відстані, які в сенсі енергетики відповідають відповідним змінам внутрішньої енергії молекули. Зрозуміло, і інтенсивність випромінювання шуканих супутників ви-

значається вірогідністю відповідних коливально-обертально-ядерних переходів. При цьому найважливішу роль грає використання методів лазерної спектроскопії, коли за рахунок збудження лазерним випромінюванням рівнів молекули виявляється можливим зміна структури коливально - ядерних або обертально-ядерних переходів в молекулі [24-26]. Цікаво, що ще великі перспективи відкриваються при постановці подібних досліджень у спектроскопії складних, багатоатомних, тобто біологічних молекул (включаючи також молекули ферментів тощо) (див. [11], а також [12,41]). Як зазначено, наприклад, в роботах [20,24-26], в принципі виявляється можливим спостереження кооперативних ефектів з використанням лазерного випромінювання в разі газу низького тиску з неоднорідно розширеною лінією поглинання на електронному або коливальному переході, включаючи можливість зміни форми доплерівських розширень γ -ліній випромінювання або поглинання (див. рисунок 1.2). Очевидно, це відкриває нову принципову можливість гамма-спектроскопії ядер в газовому середовищі без доплерівського уширення.

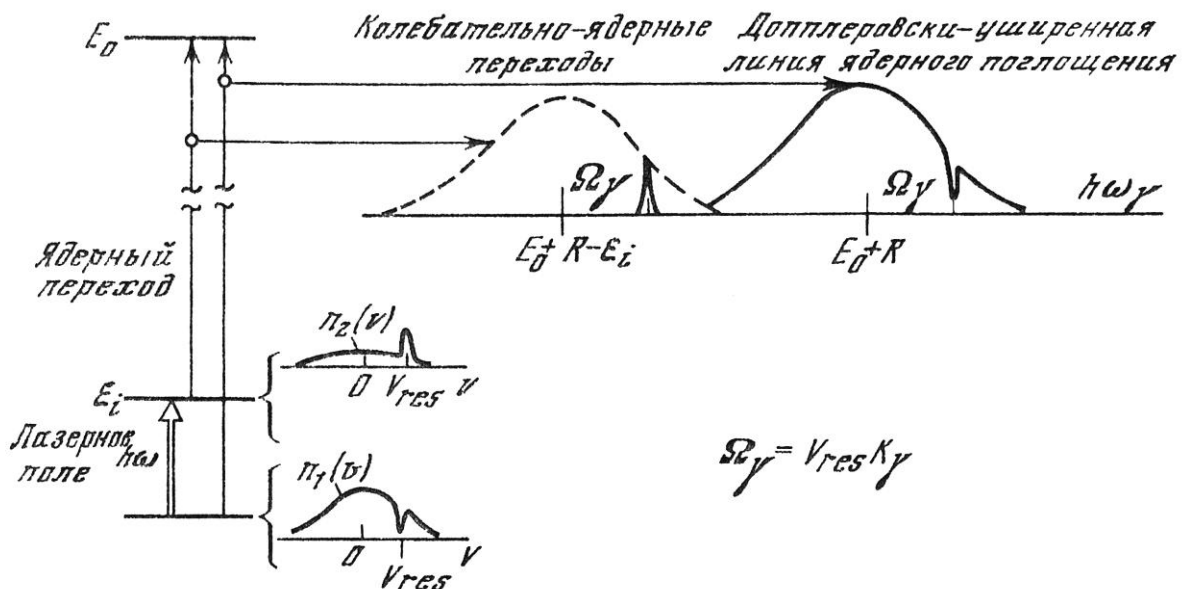


Рисунок 1.2 Виникнення вузьких резонансів γ -поглинання при збудженні атома або молекули когерентної світлової хвилі в газі низького тиску (ідея вперше висловлена в роботах В.С. Летохова (див.[20])).

Добре відомо, що вільна двоатомна молекула має набір електронних, коливальних, обертальних рівнів (див. рисунок 1.3, де наведена ієрархія енергетичних рівнів молекули і квантових переходів між ними в умовній формі [20]), які мають різні енергетичні характерні величини. Якщо розглядати атом як єдину квантову систему "ядро + електронна оболонка", то, строго кажучи, ядерні переходи повинні мати структуру, обумовлену зміною квантового стану електронної оболонки при квантових ядерних переходах, наприклад при γ -переходах [20]. Іншими словами, як вперше показали Летохов-Іванов-Міногін [20,24-26], якщо існує зв'язок між ядром і електронною оболонкою, то повинні існувати змішані електронно-ядерні (або коливально-обертально-ядерні) γ -переходи. Самий прямий канал виникнення супутників в електронному спектрі молекули, очевидно, пов'язаний із ефектом кінематичної віддачі при випромінюванні γ -кванта.

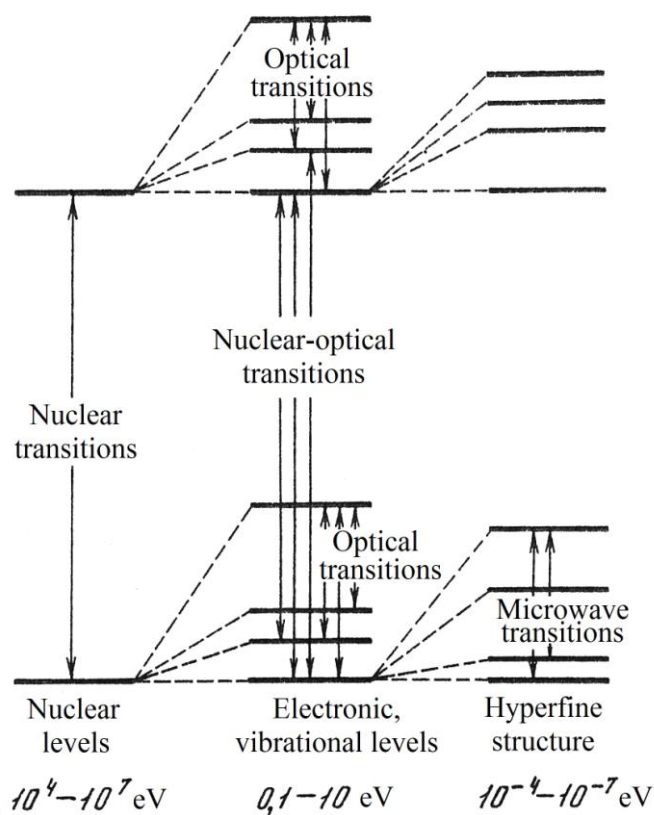


Рисунок 1.3 Ієрархія квантових енергетичних рівнів в атомах та молекулах

Згідно класифікації В.С. Летохова [20], якої ми також будемо притримуватися, варто розглядати декілька відмінних ефектів у кооперативній електрон-гама-ядерній спектроскопії (див. таблицю 1.2, де, зокрема, вказані ефекти, що зв'язують атомно-молекулярні і ядерні квантові переходи).

Таблиця 1.2

Ефекти, що зв'язують атомно-молекулярні і ядерні квантові переходи
(класифікація В.С. Летохова [20]).

Зв'язуючий ефект	Можливий прояв і використання ефекту
1. Ефект віддачі	1. Змішанні γ -оптичні квантові переходи 2. Лазерне звуження γ -ліній випромінювання ядер
2. Ефект Доплера	1. Лазерне звуження лінії 2γ -анігіляційного випромінювання позитронію 2. Лазерна монохроматизація протонного пучка
3. Надтонка взаємодія ядра з електронами	1. Оптична (лазерна) поляризація ядер 2. Визначення властивостей ядра по СТС структурі 3. Детектування аномальних ядер

На рисунку 1.4 показана якісна картина спектру γ -переходів ядра у збудженій молекулі (в лівій частині γ -випромінювання, в правій – лінії γ -поглинання) (з роботи [20]).

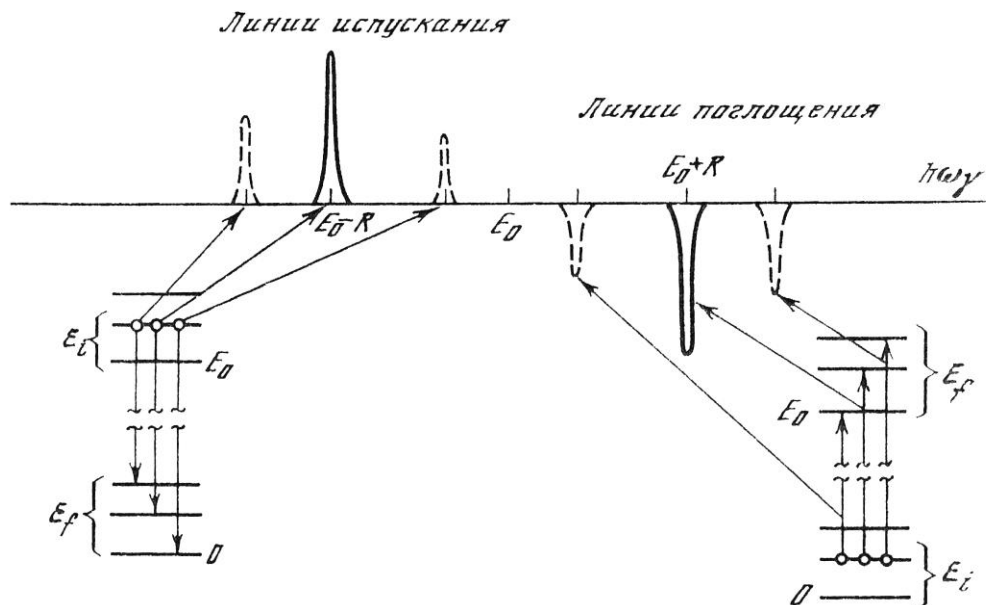


Рисунок 1.4 Спектр γ -переходів ядра у збудженій молекулі (в лівій частині γ -випромінювання, в правій – лінії γ -поглинання) [20].

Наважко зрозуміти, що коли в ядрі, що знаходиться в одному із атомів молекули має місце гамма-перехід, то тоді можлива зміна електронної, коливальної та обертальної енергії молекули і тому виникають електронно-коливально - обертально-ядерні γ -переходи. При цьому, якщо змінювати заселеність збуджених станів молекул лазерним випромінюванням певної довжини, то тоді з'являються унікальні можливості, з одного боку, як керувати інтенсивністю складових γ -переходів, з іншого боку, створювати нові γ -переходи, зміщені в довгохвильову сторону щодо лінії γ -поглинання $(E_0 + R)$ або в короткохвильову сторону щодо лінії γ -випускання $(E_0 - R)$. Перші якісні моделі опису відповідних кооперативних процесів в молекулах біли надані Летоховим-Міногіним в роботах [25,26], які фактично використали стандартний квантово-механічний формалізм (золоте правило Фермі) і навели прості оцінки ймовірностей на основі моделі гармонічного осцилятора (жорсткого ротатора). Зокрема, згідно із [25,26], ймовірність γ -переходу " a " $\rightarrow$ " b " зі зміною квантового стану оптичного електрона " i " $\rightarrow$ " f " в атомі (молекулі) молекулі дається загальним виразом:

$$W_{fi}^{ba} = A_{ba} \left| \langle \Psi_f^* (\vec{r}) | e^{-i\vec{k}_\gamma \vec{R}} | \Psi_i (\vec{r}) \rangle \right|^2 = A_{ba} P_{fi}, \quad (1.11)$$

де A_{ba} - γ -ймовірність переходу " a " $\rightarrow$ " b " між двома рівнями вільного ядра, $\vec{k}_\gamma$ - хвильовий вектор γ -кванта, $\Psi_i (\vec{r})$ - хвильові функції, що описують стан електрона, а координати $\vec{r}$ і $\vec{R}$ пов'язані співвідношенням виду $\vec{R} + \frac{m}{M} \vec{r} = 0$, де $\vec{r}$ - координата електрона, $\vec{R}$ - координата центру мас ядра. При декотрих спрощеннях, вираз для ймовірності кооперативного електрон-гамма-ядерного переходу зводиться до наступного виду [20]:

$$P_{fi} = \left(k_\gamma \frac{m}{M} \right)^2 \left| \langle \Psi_f^* (\vec{r}) | \vec{n}_\gamma \vec{r} | \Psi_i (\vec{r}) \rangle \right|^2 = \left(k_\gamma \frac{m}{M} \right)^2 (\vec{r}_{if} \vec{n}_\gamma)^2, \quad (1.12)$$

де $i \neq f$, $\vec{n}_\gamma$ - одиничний вектор у напрямку $\vec{k}_\gamma$, $\vec{r}_{if}$ - матричний елемент дипольного моменту переходу $"i" \rightarrow "f"$. Імовірність збереження початкового стану атома $P_{fi} \ll 1$. Просте співвідношення, яке пов'язує інтенсивності супутника і основної лінії переходу можна оцінювати за формулою Летохова-Іванова [25]:

$$K_{on} = \varepsilon_{on} [eV] (f_{on} E_\gamma [MeV] / A)^2, \quad (1.13)$$

де ε_{on} - енергія електронного переходу $"0" \rightarrow "n"$ в эВ,

f_{on} - сила осцилятора переходу $"0" \rightarrow "n"$, A - маса атома в ат. од.

Згідно із [20], напр., для ядерного переходу в ізотопі ^{21}Ne з енергією 6 МеВ інтенсивність супутника, відповідного збудження резонансного рівня NeI з енергією 16,7 еВ дорівнює $K_{on} \sim 10^{-3}$. Як слід очікувати, в звичайних атомах, а також двоатомних молекулах відносна інтенсивність чисто електронних супутників мала через слабку зв'язку електронного руху і руху ядра при віддачі. В роботах [32-34,78] були вперше розвинуті нові, більш точні у порівнянні із першими, моделі щодо визначення ймовірностей кооперативних процесів й зокрема, були передбачені можливі фактори посилення ефекту, скажемо у багато-зарядних іонах.

Стосовно кооперативних ефектів у молекулах, слід відзначити, що на відміну від атомів, крім чисто електронних переходів, не менш цікавим з фізичної точки зору є розгляд кооперативних коливально-обертально-гамма-ядерних переходів в молекулах. Коливально-гамма-ядерні та обертально-гама-ядерні переходи якісно розглядалися в роботах Летохова-Міногіна [25,26] в гармонічному наближенні, а також Глушковим та співр. (див. [32-34] – на основі квантової моделі двоатомних молекул з використанням методу функціоналу густини, а також міжатомного потенціалу Данхему. Як підкреслено в останніх роботах, актуальною задачею сучасної спектроскопії кооперативних електрон-

коливально-обертально-гамма-ядерних переходів у двоатомних молекулах залишається, по-перше, побудова послідовної кількісної теорії шуканих кооперативних явищ, по-друге, пошук кандидатів так званих «вигідних» молекул з точки зору максимальності і спрощеності спостереження кооперативних ефектів і відповідного потрібного співвідношення між ймовірностями різних каналів розпаду системи.

1.4 Висновок до розділу I

Докладний огляд та аналіз багаточисельних результатів обчислень різноманітних двоатомних молекул показує, що розробка нового, прецизійного неемпіричного методу опису і розрахунку молекулярних сталих та спектроскопічних характеристик кооперативних коливально-гамма-ядерних переходів у спектрах двоатомних молекул на основі теорії збурень, методу неемпіричного модельного потенціалу для конструювання потенціальних кривих, а також конкретні обчислення перелічених характеристик для широкого кола двоатомних молекул, у тому числі, дімерів лужних елементів, залишається дуже актуальною та важливою задачею сучасної спектроскопії двоатомних молекул. При цьому принципово важливою для отримання точності обчислень на рівні спектроскопічної є необхідність коректного прецизійного урахування обмінно-кореляційних багатоквазічастинкових ефектів, використанні оптимізованих базисів електронних орбіталей. Новий клас задач сучасної оптики та спектроскопії молекулярних систем пов'язаний із дослідженням так званих кооперативних електронно-коливально-обертальних гамма-ядерних переходів у спектрах двоатомних, а також багатоатомних молекул, і, зокрема, розробка реалістичних квантово-механічних підходів до визначення основних характеристик кооперативних процесів.

РОЗДІЛ II

НОВИЙ МЕТОД ОБЧИСЛЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ТА СПЕКТРАЛЬНИХ ПАРАМЕТРІВ (МОЛЕКУЛЯРНИХ СТАЛИХ) ДВОХАТОМНИХ МОЛЕКУЛ. СПЕКТРОСКОПІЯ КООПЕРАТИВНИХ ЕЛЕКТРОН- γ -ЯДЕРНИХ ПРОЦЕСІВ

2.1 Вступний коментар

Як вказувалося у вступі, вивчення спектроскопічних характеристик двоатомних молекул традиційне дує дуже важливим як з точки зору багато чисельних оптично-спектроскопічних, й взагалі, фізичних додатків, так й з точки зору подальшого розвитку сучасної теорії спектрів двоатомних молекул [5]. Серед методів, які були проаналізовані у першому розділі, для обчислення характеристик молекул лужних атомів особливий розвиток (у різних версіях) особливо інтенсивно застосовувалися методи модельного потенціалу (МП) і функціонала густини (ФГ), у розрахунках легких лужних дімерів [1-6,49, 124-127,136-147].

Багаточисельний досвід застосування їх застосування показав, що методи іноді з достатньо високою точністю здатні відтворювати результати коректних *ab initio* повних багатоелектронних розрахунків, зокрема, якщо мова йде про молекули, що містять атоми перших двох періодів періодичної таблиці і перехідних металів [1-5]. Порівняння результатів ФП розрахунків з кращими розрахунками метода конфігураційної-взаємодії, показує що ФП дають у середньому помилку обчислення ефектів електронної кореляції $\sim 10\%$ та більше.

Мабуть, найбільш підходящі об'єкти для застосування МП та ФП методів – одноквазічастинкові (тобто один електрон над островом заповнених електронних оболонок) молекулярні лужні іони AB^+ та нейтральні молекули виду AB , ($A, B = Li, Na, K, Rb, Cs$). В той же час , якщо система містить декілька зовнішніх електронів (квазічастинок), принципово (критично) важливою стає проблема акуратного урахування обмінно-кореляційних ефектів, причому не тільки

одночастинкових (які успішно враховуються в молекулярних обчисленнях за рахунок використання емпіричних МП, або в наближеннях із використанням розширених базисів орбіталей), але й багаточастинкових ефектів; справа у тому, що без акуратного опису останніх навряд чи є можливим прецизійний опис енергетичних та спектральних характеристик двоатомних молекул, у т.ч. дімерів лужних атомів. Альтернативні методи розв'язання задачі базуються або на традиційному багатоконфігураційному наближенні, або на наближення ФГ, або на використанні поляризаційних МП. Останні в найбільш класичних аналогах залежать від різної групи параметрів, як правило, дипольної α_d , квадрупольної α_q поляризуємості остова. До недоліків цього методу відноситься необхідність попереднього визначення α_d , α_q (точність їх розрахунку, як правило, досить мала), неповне урахування важливих обмінно-кореляційних ефектів [1-5, 136,145].

Ми вважаємо, що найбільш послідовний підхід до опису структури двоатомних молекул типу лужних дімерів при зберіганні ідеології використання не-емпіричних МП полягає у використанні методу затравочного МП в рамках формально точної ТЗ типу Релея-Шредінгера. Тобто із самого початку побудова методу опису характеристик молекул навіть із використанням МП є принципово відмінною від більшості обчислювальних схем, де були використані МП типу Hellmann, Nikulin-Guschina, Bottcher-Dalgarno, Henriot-Masnou-Seeuws Thomas-Fermi та ін. [1-6,49, 124-127,136-147]. Підтверджуючи й послідовність й певну ефективність відповідних методів опису двоатомних молекул, тем не менш, більшість з них мали й певні недоліки, пов'язані або із використанням емпіричних (до того з не завжди коректними асимптотиками) МП, параметризованих поляризаційних (з параметрами типу α_d, α_q і ін.) потенціалів, використанням недостатньо оптимізованих (у сенсі, насамперед, виконання принципу калібрувальної інваріантності при обчисленні дипольних амплітуд), відповідно не досить повним й коректним урахуванням саме багаточастинкових обмінно-кореляційних ефектів (типу поляризаційної взаємодії зовнішніх квазічастинок

через поляризований остов, або їх взаємного екранування, ітерацій масового оператора, тиску континууму та ін.

В даному підрозділі ми викладемо основи нового прецизійного методу обчислення потенційних кривих енергії, молекулярних констант, дипольних моментів, ймовірностей кооперативних електрон-коливально-ядерних переходів в спектрах двоатомних молекул, який базується на новій версії формально точної ТЗ типу Релея-Шредінгера із затравочним неемпіричним модельним потенціалом нульового наближення та з ефективним урахуванням обмінно-кореляційних ефектів як ефектів другого та вищих порядків ТЗ (у т.ч., поляризаційної взаємодії зовнішніх квазічастинок через поляризований остов, або їх взаємного екранування, ітерацій масового оператора, тиску континууму та ін.). Причому на відміну від відомих аналогічних версій ТЗ, ми використаємо неемпіричну процедуру конструювання МП, до речі, більш коректного з точки зору асимптотик у порівнянні, напр., з МП Hellmann. Крім того, на відміну від робіт [13-15], ми вперше доводимо новий метод до обчислення молекулярних констант, дипольних моментів; водночас пропонується й нова схема побудови міжатомного потенціалу двоатомної системи на основі потенціалу Simons-Parr-Finlan (як досить ефективна й краща альтернатива відомому потенціалу -на основі потенціалу Dunham). На основі використання реалістичних потенціалів двоатомних молекул і ідей Летохова-Міногіна розвивається нова теорія кількісного опису так званих кооперативних електрон- γ -ядерних процесів (обчислення ймовірностей так званих кооперативних електрон-коливально-ядерних переходів), обумовлених зміною електронно-коливально-обертального стану молекули при взаємодії з полем лазерного (газерного) випромінювання, або за рахунок спонтанного випромінювання або поглинання γ -кванта ядром молекули.

Розроблений кількісний підхід, перш за все, слідом за піонерськими роботами, зокрема, Летохова-Міногіна-Іванова та ін. [73-76,5] закладає кількісну основу, на наш погляд, абсолютно нового напрямку теоретичної спектроскопії молекул – лазерної кооперативної електрон- γ -ядерної спектроскопії молекул.

2.2. Нова версія формалізму теорії збурень для двохатомних систем з модельним потенціалом нульового наближення та ефективним урахуванням обмінно-поляризаційних ефектів

2.2.1. Гамільтоніан молекул у загальному вигляді, густина станів та одноквазічастинкове представлення

У загальному вигляді, як добре відомо, гамільтоніан молекули можна представити як [1,3,5,175]:

$$H = T_E(\partial/\partial x) + T_N(\partial/\partial X) + U(x, X), \quad (2.1)$$

де T_E - оператор кінетичної енергії для електронів,

T_N - оператор кінетичної енергії для ядер,

оператор U представляється у вигляді суми:

$$U(x, X) = U_{EE}(x) + U_{NN}(X) + U_{EN}(x, X), \quad (2.2)$$

де x позначає електронні координати, X – ядерні координати, а потенціал U_{EE} описує кулонівської взаємодії між електронами.

Маючи на увазі подальший опис коливальної структури молекулярних спектрів, є зручним перехід до польових операторів, зокрема, згідно із [3,175] можна вести оператор:

$$\Psi(R, \theta, x) = \sum_i \phi_i(x, R, \theta) a_i(R, \theta), \quad (2.4)$$

де ϕ_i – одночастинкові функції типу ХФ, a_i - оператори знищення ХФ частинки в стані, описуваному індексом i . При фіксації $\theta(\theta = \theta_0)$, гамільтоніан в представленні чисел заповнення можна переписати в такому вигляді:

$$H = H_{EN}(R, \theta_0) + U_{NN}(R, \theta_0) + T_N(\partial/\partial R), \quad (2.5)$$

$$H_{EN} = \sum_i \epsilon_i(R) a_i^t a_i + \frac{1}{2} \sum V_{ijkl}(R) a_i^t a_j^t a_l a_k - \sum_{ij} \sum_{k \in f} [V_{ikkj}(R)] a_i^t a_j, \quad (2.6)$$

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

Тут $\epsilon_i(R)$ - одночастинкові (типу ХФ) енергії; індекс f відповідає системі орбіталей, зайнятих в ХФ основному стані молекули [1].

Звичайно, в адіабатичному наближенні можна представити далі власні функції гамільтоніану H у вигляді добутку $|x, R, \theta_0\rangle_E \times |R\rangle_N$, далі виконати розкладання для $\epsilon_i(R)$, $V_{ijkl}(R)$, та $U_{NN}(R, \theta)$ біля значення координати R_0 , залишаючи оператори a_i та a_i^t незмінними:

$$H = \sum_i \epsilon_i(R_0) a_i^t a_i + \frac{1}{2} \sum V_{ijkl}(R_0) a_i^t a_j^t a_l a_k -$$

$$- \sum_{ij} \sum_{k \in f} [V_{ikjk}(R_0) - V_{ikkj}(R_0)] a_i^t a_j + \sum_i \left[\sum_{s=1}^M \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial R_s} \right)_0 (R - R_{s0}) + \right.$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_i \sum_{s, s'=1}^M \left(\frac{\partial^2 \epsilon_i}{\partial R_s \partial R_{s'}} \right)_0 (R_s - R_{s0})(R_{s'} - R_{s'0}) \left. \right] a_i^t a_i + \dots$$

$$+ U_{NN}(R_0, \theta_0) + \dots + T_N \left(\frac{\partial}{\partial R} \right) \quad (2.7)$$

де M – число нормальних координат.

Позначаючи R_0 як рівноважну відстань у рівноважній геометрії молекулярної системи на ХФ рівні та, вводячи, як зазвичай, безрозмірні нормальні координати Q_s , гамільтоніан молекулярної системи прийме такий стандартний вид: (індекс 0 відповідає R_0) [1,3,175]:

$$H = H_E + H_N + H_{EN}^{(1)} + H_{EN}^{(2)}, \quad (2.8)$$

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

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

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

$$H_{EN}^{(2)} = 2^{-3/2} \sum \sum_{s=1}^M \left(\frac{\partial V_{ijkl}}{\partial Q_s} \right)_0 (b_s + b_s^t) [\delta v_1 a_i^t a_j^t a_k + \delta v_2 a_l a_k a_i^t a_j + 2\delta v_3 a_j^t a_k a_l a_i^t] + \\ + \frac{1}{8} \sum \sum_{s,s'=1}^M \left(\frac{\partial^2 V_{ijkl}}{\partial Q_s \partial Q_{s'}} \right)_0 (b_s + b_s^t) (b_{s'} + b_{s'}^t) [\delta v_1 a_i^t a_j^t a_k + \delta v_2 a_l a_k a_i^t a_j + 2\delta v_3 a_j^t a_k a_l a_i^t],$$

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

Індекс v_1 означає, що, принаймні, ϕ_k та ϕ_l або ϕ_i та ϕ_j є незайнятими станами; індекс v_2 означає, що принаймні одна з орбіталей є незайнятою, а v_3 – що ϕ_k та ϕ_j або ϕ_l та ϕ_i відповідають незайнятим станам. Крім того, тут для простоти опущені члени, які відповідають урахуванню ангармонічності (див. ниже). Величини ω_s у (2.8) – це ХФ частоти; оператори $-b_s$ та b_s^t – оператори знищення і народження коливальних квантів, певні, як зазвичай, у вигляді:

$$\begin{aligned} Q_s &= (1/\sqrt{2})(b_s + b_s^t), \\ \partial/\partial Q_s &= (1/\sqrt{2})(b_s - b_s^t). \end{aligned} \tag{2.9}$$

Інтерпретація різних доданків в гамільтоніану (2.8) є очевидною [1,3, 5,

175]. Зокрема, перший член H_E описує рух електронів при фіксованих ядрах молекули в ХФ основному стані і рівноважній геометрії. Другий доданок H_N , очевидно, описує рух ядер в гармонійному ХФ потенціалі (додавання членів, відповідальних за ангармонічності, є тривіальним і може бути легко зроблено). Далі член $H_{EN}^{(1)}$ описує зв'язок між рухами ХФ частинок та ядер молекулярної системи. Зрозуміло, константи зв'язку є похідними від одночастинкових енергій за нормальними координатами. Перша сума в виразі для $H_{EN}^{(1)}$ описує зрушення в геометрії молекули, а друга сума - зміна відповідних частот. Також важливо враховувати зміни взаємодії між електронами внаслідок зв'язку з ядерним рухом, яке описується складовою $H_{EN}^{(2)}$ в гамільтоніані (2.8). За своєю природою, цей внесок виявляється менш значущим, ніж внесок, який визначається оператором $H_{EN}^{(1)}$.

Одночастинковий оператор H_0 гамільтоніану (2.8) можна також представити у стандартному вигляді як:

$$\begin{aligned}
 H_0 = & \sum_i \epsilon_i(R_0) a_i^t a_i + \sum_{s=1}^M \hbar \omega_s (b_s^t b_s + \frac{1}{2}) + \\
 & + \sum_{s=1}^M \sum_i 2^{-1/2} \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial Q_s} \right) [a_i^t a_i - n_i] (b_s + b_s^t)_0 + \\
 & + \sum_{s,s'=1}^M \sum_i \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 \epsilon_i}{\partial Q_s \partial Q_{s'}} \right) [a_i^t a_i - n_i] (b_s + b_s^t)(b_{s'} + b_{s'}^t).
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

Відповідно, в одноквазічастинковому наближенні густина зайнятих станів дається стандартним виразом [176]:

$$N_k^0(\epsilon) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\hbar^{-1}\epsilon t} \langle \Phi_0 | a_k^t(0) a_k(t) | \Phi_0 \rangle, \quad k \in f \tag{2.11}$$

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

Тут $|\Phi_0\rangle$ – добуток електронного та коливального основних станів, $|\Phi_0\rangle = |\Phi_0\rangle|0\rangle$, де $|\Phi_0\rangle$ – основний стан оператора $\sum \epsilon_i(R_0)a_i^\dagger a_i$ та $|0\rangle$ – стан, який не має коливального кванту, $b_s|0\rangle = 0$ для всіх s . У квантовій теорії поля і методі діаграм Фейнману зазвичай для отримання функції $N_k(\epsilon)$ спочатку розраховується функція Гріна $G_{kk'}(\epsilon)$:

$$G_{kk'}(\epsilon) = -i\hbar^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\hbar^{-1}\epsilon t} \langle \psi_0 | T \{ a_k(t) a_k^\dagger(0) \} | \psi_0 \rangle, \quad (2.13)$$

де T – тимчасово-упорядкований оператор Віка і функція $N_k(\epsilon)$ тоді виходить з виразу

$$\pi N_k(\epsilon) = a \operatorname{Im} G_{kk}(\epsilon - ai\eta), \quad (2.14)$$

$$a = -\operatorname{sign} \epsilon_k,$$

де η – позитивна нескінченно мала величина. Вибираючи незбурений гамільтоніан H_0 , як

$$H_0 = \sum \epsilon_i a_i^\dagger a_i + H_N \quad (2.15)$$

неважко знайти відповідні функції Гріна

$$G_{kk}^0(\epsilon) = \delta_{kk} / (\epsilon - \epsilon_k - ai\eta). \quad (2.16)$$

Тоді відоме рівняння Дайсона записується в стандартному вигляді:

$$G_{kk'} = G_{kk'}^0 + \sum_{k''} G_{kk}^0 \Sigma_{kk''} G_{k''k'} \quad (2.17)$$

де $\Sigma_{kk''}(\epsilon)$ – добре відома властиво-енергетична частина. Для розрахунку $\Sigma_{kk'}$, як

правило, використовується діаграматичний метод [1,5,175,176]. Зокрема, на рис.2.1 представлена послідовність фейманівських діаграм, які дають внесок у властиво-енергетичну частину.

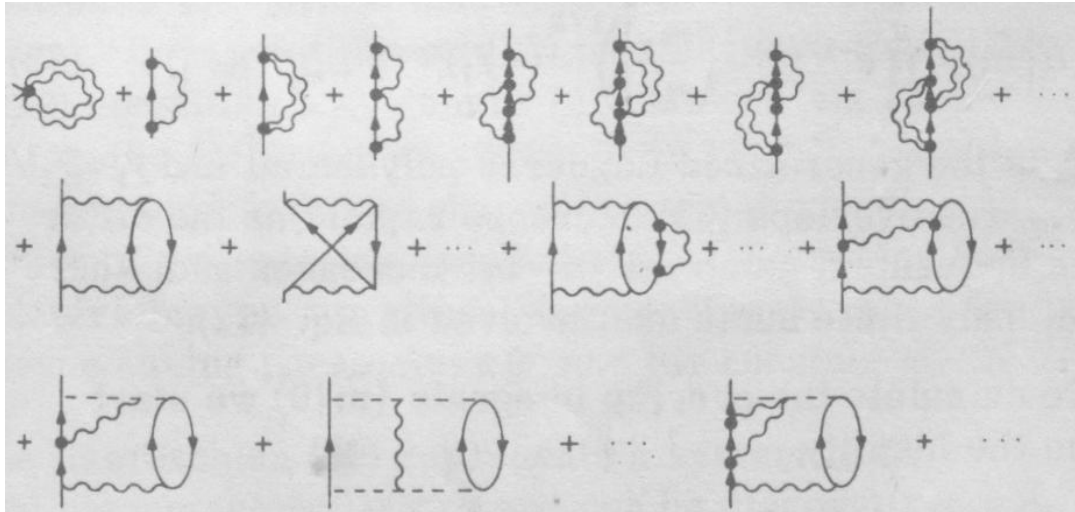


Рисунок 2.1 Сума діаграм, що дають внесок у властиво-енергетичну частину

Вираз, що визначає внесок суми перших двох діаграм (другий рядок) в $\Sigma_{kk''}(\epsilon)$ визначається співвідношенням:

$$\begin{aligned} \Phi_{kk'}(\epsilon) = & \sum_{\substack{i,j \in F \\ l \notin F}} \sum_{n_i, n_j, n_l} \frac{(V_{klj} - V_{k'lj}) \mathcal{V}_{k'lij} U_{n_i} U_{n_j} U_{n_l}}{\epsilon + E_l - E_i - E_j} + \\ & + \sum_{\substack{i,j \in F \\ l \notin F}} \sum_{n_i, n_j, n_l} \frac{(V_{klj} - V_{k'lj}) \mathcal{V}_{k'lij} U_{n_i} U_{n_j} U_{n_l}}{\epsilon + E_l - E_i - E_j} \end{aligned} \quad (2.18)$$

де, як зазвичай:

$$U_{n_i} = \left| \langle \hat{n}_i | U_i | 0 \rangle \right|^2 \quad E_i = \epsilon_i \mp \Delta \in_i \mp \hbar \hat{n}_i \cdot \hat{\omega}_i$$

Неважко зрозуміти, що кулі функцій $\{\epsilon \in [-\epsilon^{op} + \Sigma(\epsilon)]_k\}$, де $(\epsilon^{op} + \Sigma)_k$ означає k -е власне значення діагональної матриці одночастинкових енергій, доповнених властиво-енергетичними поправками, визначають вертикальні потенціали іонізації (V.I.P.) молекули із заданою геометрією:

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

$$F_k = \Sigma_{kk}(- (V.I.P.)_k) \approx \frac{1}{1 - \partial \Sigma_{kk}(\epsilon_k) / \partial \epsilon} \Sigma_{kk}(\epsilon_k) \quad (2.19)$$

Неважко зрозуміти, що авжеж у прецизійних схемах обчислення енергетичних параметрів молекул є потрібним коректне визначення F_k , (фактично в молекулярній спектроскопії ця величина ще також в певному огляді називають спектроскопічним фактором) точніше властиво-енергетичної функції. З іншого боку, саме відомі труднощі адекватного визначення властиво-енергетичної функції, для чого потрібно підсумовування вкладів відповідних фейнманівських діаграм, зумовлюють достатньо величезні погрішності у визначенні енергетичних параметрів; обчислення енергій іонізації у наближенні ХФ, як правило, виконується саме із погрішністю, обумовленою неврахуванням сум діаграм другого (та інших) рядку на рис.2.1.

Цікаво відзначити, що у добре відомому наближенні ФГ розв'язки відповідних рівнянь Кона-Шема [68], точніше відповідні власні значення гамільтоніану Кона-Шема для зайнятих орбіталей формально не відповідають фізичним енергіям, необхідним для збудження або іонізації електронів в безперервний спектр, хоча в практичних обчисленнях ця обставина, як правило, не береться до уваги. В напрямку побудови більш коректних теоретичних схем побудови оптимізованих (у сенсі виконання умови калібрувальної інваріантності) базисів електронних орбіталей варто нагадати метод натуральних орбіталей Davidson (1985) і метод Dietz-Heß (1989) [1,5,106]; зокрема, в останнього на підставі варіаційного принципу одержано систему рівнянь типу ХФ (так звані g-ХФ рівняння) більш оптимальних, чим у звичайній схемі ХФ, але повну інваріантність не досягнуто. На відміну від дійсних власних ХФ або кон-шемівських значень, енергетичний параметр в рівнянні Дайсона, взагалі, кажучи, є комплексною величиною., що насправді відповідає скінченному часу життя збудженого (іонізованого) стану електрону.

Для нас проведений тут розгляд в світлі розвитку оптимізованої версії формально точної ТЗ типу Релея-Шредінгера з ефективним урахуванням обмінно-кореляційних ефектів як ефектів другого та вищих порядків ТЗ (у т.ч., поляризаційної взаємодії зовнішніх квазічастинок через поляризований остов, або їх взаємного екранування, ітерацій масового оператора, тиску континууму та ін.) є особливо важливим, оскільки замість стандартного класичного ХФ одноквазічастинкового наближення ми побудуємо формально неемпіричне оптимізоване одноквазічастинкове представлення (неемпіричне модельне нульове наближення ТЗ). Основна ідея побудови такого наближення полягає у розгляді уявної частини електронної енергії, точніше внеску діаграм на рис.2.2 (діаграми другого рядку рис.2.1) [5,82]; фактично у послідовній теорії внесок поляризаційних діаграм в уявну частину пов'язаний з обміном поздовжніми фотонами.

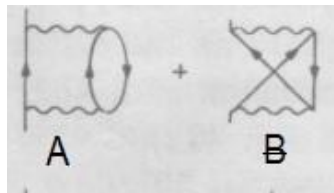


Рисунок 2.2 Діаграми другого порядку ТЗ, внесок яких в уявну частину енергії електронів є ненульовим.

Авжеж шуканий розгляд з формальної точки зору буде більш послідовним, якщо ми будемо працювати в межах релятивістського наближення. Тим не менш, розглядаючи далі формально одно-квазічастинкову систему (наприклад, молекулярний іон дімеру лужних атомів), можна, користуючись відповідними рецептами енергетичного формалізму (дивись докладніше [10-13,33-35,82]) провести досить важкі викладки щодо обчислення величин членів, що відповідають прямій та обмінній поляризаційним діаграмам рисунку 2.2, в дипольний матричний елемент переходу. Добре відомо (дивись докладніше [5,82]) , що ці члени насправді у формальному розгляді по великому рахунку є залежними від калібровки фотонного пропагатора (калібровочно- неінваріантні внески) і міс-

тять в собі фактично внески колективних ефектів. Основна ідея побудови оптимізованого одноквазічастинкового представлення полягає далі у генерації в нульовому наближенні ТЗ такого базису електронних орбіталей за умови мінімізації внеску діаграм рис.2.2 в уявну частину електронної енергії, тобто забезпечення виконання принципу калібрувальної інваріантності [[82]. Нажаль, добре відома в теорії атому шукана процедура реалізації фундаментального принципу при застосуванні до двоатомних молекул є досить громіздкою й важкою, але тут корисніше та ефективніше далі використати спрощену процедуру, коли відповідний внесок виражається через матричні елементи оператора поляризаційної взаємодії зовнішніх квазічастинок через поляризуємий остов.

Далі ми в якості такого оператора (див. нижче) використаємо відомий в теорії атому двочастинковий поляризаційний ФГ Ivanov-Ivanova-Glushkov $F_{pol}(r_i, r_j)$ [77], узагальнений на випадок двоквазічастинкових молекулярних систем ще в роботах [49,139,140]. Тоді поляризаційний внесок в уявну частину електронної енергії можна виразити у вигляді функціоналу, який містить матричні елементи поляризаційного ФГ:

$$\text{Im } \epsilon_{nin}(i-j | A, B) = \Phi \Gamma \{ \langle F_{pol}(r_i, r_j) \rangle \} \quad (2.20)$$

З іншого боку, оскільки внесок діаграм типу А,В визначається поляризуємостю остова, яка природно пов'язана із електронною густиною остова ρ_c . Вираз (2.20) може бути подано як функціонал ρ_c . Тоді процедура мінімізації функціоналу (2.20) елементарно зводиться за умови $\int dr r^2 \rho_c(r) = 1$ до ланцюжка варіацій [5]:

$$\delta \rho_c \rightarrow \delta V_c[b] \rightarrow \delta \{\Psi_i, \Psi_j\} \rightarrow \dots \rightarrow \delta E \quad (2.21)$$

Тут Ψ_i, Ψ_j - розв'язки відповідного одноквазічастинкового рівняння Шредінгера з потенціалом $V_N + V_C$ (V_N – сума потенціалів електрон-ядерних взаємодій, V_C – модельний потенціал молекулярного остову); параметр $[b]$ - оптимізаційний

параметр модельного потенціалу. Фактично, більш наглядно схема мінімізації може бути реалізована в рамках методу ФГ [5]. Дійсно, за умови використання обмінного оператора Кона-Шема, відповідна ланка ланцюжка варіацій реалізується за допомогою формули:

$$\delta V_C(r) = \frac{1}{r} \int_0^r dr' r'^2 \delta \rho_c(r') + \int_r^\infty dr' r' \delta \rho_c(r') + X \delta \rho_c(r) / \rho_c^{2/3}(r) \quad (2.22)$$

де X – чисельний коефіцієнт. Для реалізації другої ланки треба знайти поправку першого порядку по δV_C до функцій Ψ_i, Ψ_j (розв’язків рівняння Шредінгера з МП $V_N + V_C$) функцію виду:

$$\Phi \sim \sum_{n_i} \Psi_{n_i} \langle \Psi_{n_i} | V | \Psi \rangle / (\varepsilon_i - \varepsilon) \quad (2.23)$$

В практичній реалізації описаної процедури мінімізації функціоналу (2.20) поступають наступним чином. Знаходять розв’язки рівняння Шредінгера для електронних орбіталей із декотрим затравочним значенням параметру МП b , обчислюють величину (2.20) і далі методом переогляду знаходять оптимальне значення останньої, при котрому (2.20) є мінімальним. Перейдемо далі до визначення конкретних МП теорії.

2.2.2 Теорія збурень з модельним нульовим наближенням для двоатомних систем: Нульове наближення модельного потенціалу

Користуючись загальними рецептами побудови формалізму ТЗ типу Релея Шредінгера, напр., докладно викладеними в [1,5], й, як було заявлено вище, використовуючи при конструюванні нульового наближення ТЗ МП, задачу (електронна частина) обчислення молекул типу АВ ($A, B = \text{Na, K, Rb, Cs}$) можна звести до задачі розрахунку системи, що складається з двох зовнішніх квазічас-

тинок, що рухаються у полі іонів типу атомів благородних газів A^+-B^+ , утворюючих остов. Основний стан системи з двома квазічастинками над остовом в уявленні вторинного квантування має звичайний вигляд (див. [5]):

$$\Phi = \sum_{\xi\eta} C_{\xi\eta} \alpha_{\xi}^+ \alpha_{\eta}^+ \Phi_0, \quad (2.24)$$

де Φ_0 - стан остова, C - коефіцієнт, що враховує кутову симетрію.

Електронний гамільтоніан системи має стандартний вигляд:

$$\mathbf{H} = \sum_i \varepsilon_i \alpha_i^+ \alpha_i + \sum_{ij} V_{ij} \alpha_i^+ \alpha_j^+ + \sum_{ijkl} V_{ijkl} \alpha_i^+ \alpha_j^+ \alpha_k \alpha_l, \quad (2.25)$$

$$V_{ij} = - \sum_{\sigma=a,b} \int d^3r \varphi_i(r) V_C(r_{i\sigma}) \varphi_j(r), \quad (2.26)$$

$$V_{ijkl} = \iint r_1^3 dr_2^3 \varphi_i(r_1) \varphi_j(r_2) r_{12}^{-1} \varphi_k(r_2) \varphi_l(r_1). \quad (2.27)$$

Тут $V_C(r_{i\sigma})$ - одноквазічастинковий МП, імітуючий потенціал остову, у якому рухаються квазічастинки. Енергію взаємодії E_0 іонів M^+ остову визначимо як [13]: $E_0 = Z_a^{eff} Z_b^{eff} / R$, де R - міжядерна відстань; Z_a^{eff}, Z_b^{eff} - ефективні заряди (див.[139-142]).

Визначимось далі з МП, взявши в якості V_C потенціал типу Мілера-Гріна [120]:

$$V_C^{MG} = - \frac{(Z-1/2) \cdot \Omega(r_a) + 1/2}{r_a} - \frac{(Z-1/2) \cdot \Omega(r_b) + 1/2}{r_b} \quad (2.28)$$

де Z - заряд ядра, $\Omega(r) = 1/(H[\exp(br) - 1] + 1)$ - екрануюча функція з параметрами: $H \sim 1$ та вище згаданим параметром b .

В принципі для уточнення теорії у подальшому можна вести залежності типу:

$$H = H_e f(R), \quad (2.29)$$

де f – функція міжядерної відстані, яку у першому наближенні можна апроксимувати залежністю виду $f(R) = (R/R_e)^{(R/R_e)(Z-1)/(2Z)}$. Взагалі кажучи, коректний молекулярний МП представляється як

$$V = V(r_a, \theta_a, \varphi_a) + V(r_b, \theta_b, \varphi_b) \quad (2.30)$$

Далі, як звичайно, вводяться стандартні сфероїдальні координати:

$$\begin{aligned} \lambda &= (r_a + r_b)/R, & 1 \leq \lambda \leq \infty, \\ \mu &= (r_a - r_b)/R, & -1 \leq \mu \leq 1, \end{aligned} \quad (2.31)$$

Повне розділення змінних в рівнянні Шредінгера і його зведення до трьох одновимірних диференціальних рівнянь можливо, якщо в потенціалі V_C , ввести наступну апроксимацію для аргументу функції $-\frac{1}{2} \cdot R \cdot (\lambda \pm \mu) \cong \frac{1}{2} \cdot R \cdot \lambda$.

Потенціал (2.28) переписеться у вигляді:

$$V(\lambda, \mu) = -2\lambda[(2Z-1)\Omega(\frac{1}{2}R\lambda) + 1][R(\lambda^2 - \mu^2)] = g_1(\lambda)/[\lambda^2 - \mu^2] \quad (2.32)$$

Як вказувалося вище, параметри МП у напівемпіричних версіях калібрують по експериментальним енергіям відповідних, в даному випадку, лужних атомів; в неемпіричній версії МП для визначення b нами використана описана вище процедура. У послідовній реалізації що розвиває метод ТЗ з МП нульово-

го наближення в якості функцій нульового наближення слід застосовувати власні функції відомої задачі 2 центрів квантової механіки з МП V_C (див.[143]). Рішення двоцентрової задачі докладно й неодноразово розглядалося раніше (див. [5], [124-127; 139-147]).

Розрахунок досліджуваної системи АВ розпадається, таким чином, на два етапи:

- 1) побудова модельного наближення “0” порядку;
- 2) обчислення поправок різного порядку ТЗ за допомогою ТЗ типу Релея-Шредінгера з ефективним урахуванням обмінно-кореляційних ефектів як ефектів вищих порядків ТЗ за допомогою використання відповідних одно- та багаточастинкових ПП.

В якості оператора збурення виступає оператор виду:

$$H_{\rho T} = \sum_{\delta} \sum_{ij} [r_{ij}^{-1} - V_C(r_{i\delta})] \quad (2.33)$$

де δ, i, j - індекси підсумовування відповідно по ядрам, електронам.

Рішення рівняння Шредінгера з потенціалом V являє собою аналог добре відомої в квантовій механіці задачі 2 центрів квантової механіки, яка звісно вирішується в сфероїдальних координатах.

$$\{d/d\lambda(\lambda^2 - 1)d/d\lambda - [\lambda_{ml} + m^2/(\lambda^2 - 1) + \lambda^2 C^2 + R^2(g_1 + g_2)/4]\}T_{nlm} = 0$$

$$\{d/d\mu(1 - \mu^2)d/d\mu + [\lambda_{ml} - m^2/(1 - \mu^2) + \mu^2 C^2]\}S_{lm} = 0 \quad (2.34)$$

$$(d^2/d\varphi^2 + m^2)\Phi_m = 0$$

Крім МП (2.28) у системі рівнянь ми також ввели додатковий екраніровочний потенціал g_2 (див. далі). Хвильова функція задачі прийме вид:

$$\Phi_{nlm} = T_{nlm}(\lambda) \cdot S_{lm}(\mu) \cdot \Phi_m(\varphi) \quad (2.35)$$

Електронна енергія

$$\varepsilon = \frac{1}{c} (2/R^2) C^2 \quad (2.36)$$

залежить як від головного квантового числа, так і від симетрії (орбітальне і магнітне квантові числа); C - тут, як завжди, константа розділення.

Спрощення при розв'язанні системи рівнянь може бути досягнуто, якщо формально використати заміну:

$$T(\lambda) = t(\lambda) \cdot (\lambda^2 - 1)^{-1/2} \quad (2.37)$$

й виключити першу похідну в рівнянні (2.34), в результаті чого можна отримати:

$$\begin{aligned} &\{d^2 / d\lambda^2 + [\lambda_{mi}(iC) + (m^2 - 1)/(\lambda^2 - 1) + \lambda^2 \cdot C^2 + \\ &+ R^2 \cdot [g_1(\lambda) + g_2(\lambda)]/4] \cdot (\lambda^2 - 1)^{-1}\} t(\lambda) = 0 \end{aligned} \quad (2.38)$$

В даний час розроблено декілька методик і програм вирішення рівнянь задачі 2 центрів квантової механіки, зокрема, метод Нумерова, матрична техніка з використанням схеми Ньютона-Рафсона [124-127, 139-147]. Детальний опис алгоритму цієї схеми, а також програма рішення на ЕОМ (в фортранівському варіанті) наведені, напр., в [920]. Для перевірки чисельного розв'язання можна також розглядати метод визначення одноелектронних енергій, що базується на так званій умові скейлінгу заряду для гомоядерних двоатомних молекул (див. докладніше [5] і посилання в ній) і знанні значень одноелектронних енергій для різних між ядерних відстаней в молекулярному іоні водню H_2^+ (для H_2^+ задача 2-х центрів вирішується точно [143]).

2.2.3. Теорія збурень з модельним нульовим наближенням для двоатомних систем: Поправка першого, другого та вищих порядків

Формально всі стани системи з двома (або більше) квазічастинками над остовом в загальному випадку розглядаються як група майже вироджених станів. Наш варіант ТЗ включає розрахунок секулярної матриці M між усіма цими станами. У [5] будувався ряд ТЗ для матриці секулярного оператора та розглядалися способи підсумовування діаграм для матриці секулярного оператора. Члени такого ряду представлялись у вигляді вкладів фейнманівських діаграм, які класифікувались по числу кінцевих ліній.

Відповідно до цієї класифікації матричний елемент M секулярного оператора можна представляти як [5]:

$$M_{\xi\mu} = M_{\xi\eta}^{(0)} + M_{\xi\eta}^{(1)} + \dots + M_{\xi\eta}^{(i)}, \quad (2.39)$$

де i - повне число квазічастинки $M^{(0)}$ - вклад вакуумних діаграм (без кінцевих ліній); $M^{(1)}$ - внесок одноквазічастинкових діаграм (одна пара кінцевих ліній); $M^{(2)}$ - внесок двоквазічастинкових діаграм (дві пари кінцевих ліній) і т.д.

Вклад $M^{(0)}$ визначає енергію остову. Вклад $M^{(1)}$ дорівнює сумі одноквазічастинкових станів ϵ_i . В першому порядку ТЗ слідує розрахувати тільки вклад двоквазічастинкових діаграм "1" порядку, враховують безпосереднє кулонівської взаємодії квазічастинок. Шукана поправка першого порядку дорівнює енергії взаємодії квазічастинок $\Delta E^{(1)}$ і виражається через матричні елементи звичайного типу на хвильових функціях "0" наближення.

Відзначимо, що в першому порядку ТЗ відсутні двочасткові діаграми з компенсуючим членом в H_{PT} : $-V_M$, однак, у "2" порядку такі діаграми з'являються, но, як показує Толмачев, їх вклад істотно компенсується внеском діаграм з властиво-енергетичними вставками (див.[5]).

При обчисленні поправки першого порядку ТЗ, яка є просто матричний елемент оператора r_{12}^{-1} , як зазвичай, використовують розкладання Неймана по приєднаним поліномам Лежандра першого і другого роду і сферичними гармоніками (докладніше див. [5,124]), а саме:

$$r_{12}^{-1} = \frac{8\pi}{R} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{m=-1}^i P_l^m(\lambda_1) Q_l^m(\lambda_2) \cdot Y_l^m(\mu_1, \varphi_1) Y_l^m(\mu_2, \varphi_2) \quad (2.40)$$

Далі виникають задачі визначення нормувальних інтегралів, матричних елементів міжелектронної взаємодії, матричних елементів МП і т.і. Детальний розгляд процедури обчислення перерахованих вище інтегралів є в роботах [124-127,139-144]. Зокрема, обчислення матричного елементу кулонівської взаємодії на хвильових функціях (2.34) визначається наступними формулами:

$$J_{abcd} = \int \int \psi_a^*(\lambda_1, \mu_1, \varphi_1) \psi_b(\lambda_1, \mu_1, \varphi_1) \frac{1}{r_{12}} \times \\ \times \psi_c(\lambda_2, \mu_2, \varphi_2) \psi_d^*(\lambda_2, \mu_2, \varphi_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.41)$$

$$J_{abcd} = \frac{R^5}{32} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{m=-1}^i \left(\int_1^{\lambda_1} Q_l^m(\lambda_1) \Lambda_a(\lambda_1) \Lambda_b(\lambda_1) d\lambda_1 \int_1^{\lambda_1} P_l^m(\lambda_2) \Lambda_c(\lambda_2) \Lambda_d(\lambda_2) d\lambda_2 + \right. \\ \left. + \int_1^{\infty} Q_l^m(\lambda_2) \Lambda_c(\lambda_2) \Lambda_d(\lambda_2) d\lambda_2 \int_1^{\lambda_1} P_l^m(\lambda_1) \Lambda_a(\lambda_1) \Lambda_b(\lambda_1) d\lambda_1 \right) J_{ab}(1, l) J_{cd}(2, l) \quad (2.42)$$

$$J_{ab}(1, l) = \lambda_1^2 A_{ab}(l) - B_{ab}(l), \quad (2.43)$$

$$J_{cd}(2, l) = \lambda_2^2 A_{cd}(l) - B_{cd}(l) \quad (2.44)$$

$$A_{ab}(l) = (2l+1)^{1/2} \sum_{k_a=m_a}^{K_a} \sum_{k_b=m_b}^{K_b} (-)^{m_a} f_{k_a}^{m_a} f_{k_b}^{m_b} [(2k_a+1)(2k_b+1)]^{1/2} \times \\ \times \begin{pmatrix} l & k_a & k_b \\ m & -m_a & m_b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & k_a & k_b \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.45)$$

$$\begin{aligned}
B_{ab}(l) = & \frac{1}{3} A_{ab}(l) + (-)^{m_b} \frac{2}{3} (2l+1)^{1/2} \times \\
& \times \sum_{k_a=m_a}^{K_a} \sum_{k_b=m_b}^{K_b} f_{k_a}^{m_a} f_{k_b}^{m_b} [(2k_a+1)(2k_b+1)]^{1/2} \sum_{j=|l-2|,2}^{l+2} (2j+1) [(2k_a+1)(2k_b+1)]^{1/2} \times \\
& \times \begin{pmatrix} 2 & l & j \\ 0 & m & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & l & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & k_a & k_b \\ m & -m_a & m_b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & k_a & k_b \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}
\end{aligned}
\tag{2.46}$$

Всі означення у формулах (2.42)-(2.46) мають стандартний зміст.

Як вказувалося вище, принципове значення для забезпечення адекватної точності обчислення молекулярних характеристик має максимально повне й коректне урахуванням саме багаточастинкових обмінно-кореляційних ефектів типу поляризаційної взаємодії зовнішніх квазічастинок через поляризований остов, або їх взаємного екранування, ітерацій масового оператора, тиску континууму та інші.

В стандартній теорії багатоелектронних систем обмінно-кореляційні ефектів зазвичай враховуються накладенням додаткових конфігурацій, тобто розширенням секулярної матриці.

Додаткові конфігурації можна розбити на дві групи [5]:

1) стан із збудженими електронами остова; стан зовнішніх квазічастинок не змінюється; накладення цих станів враховує поляризаційну взаємодію квазічастинок один з одною через поляризуємий остов (діаграми другого порядку на рис.2.1,2.2: А, В);

2) стани, які відповідають збудженню одної з зовнішніх квазічастинок, при цьому число зовнішніх часток не змінюється накладення цих станів описує ефект зовнішнього екранування зовнішніх частинок одна з одною (екраніровочні діаграми).

Ці два типу станів дають поправку другого порядку ТЗ:

$$\Delta E^{(2)} = \Delta E_{pol}^{(2)} + \Delta E_{scr}^{(2)} + \dots \quad (2.47)$$

Зауважимо, що таке адитивне розбиття можливо лише в другому порядку ТЗ; в вищих порядках з'являються члени, що описують інтерференцію цих ефектів. Накладення станів другого типу призвело б до розрахунку дуже громіздких матричних елементів. Стани другого типу можуть бути враховані в секулярній матриці в принципі за рахунок вираження $\Delta E^{(1)}$ для матричного елементу. Тут, однак, може статися, що потрібно врахувати цілий континуум високих станів для досягнення бажаної точності.

Ефективний спосіб обліку станів як першого, так і другого типу без збільшення розмірів секулярної матриці (і додаткових розрахунків) запропонований в [77,138,139] (див. також [5]) і полягає у додаванні до оператора кулонівської міжчастинкової взаємодії поляризаційного оператора, що описує взаємодію зовнішніх частинок через поляризованність остову. В нашій теорії ми використовуємо двочастинковий поляризаційний ФГ Ivanov-Ivanova-Glushkov $F_{pol}(r_i, r_j)$, який неодноразово успішно використовувався в молекулярних обчисленнях в різних задачах. Шуканий потенціал має такий вигляд [77,140]:

$$F_{pol}(r_1, r_2) = X \{ \int d^3r \rho^{1/3}(r) / |r_1 - r| \cdot |r - r_2| - [\int d^3r \rho^{1/3}(r) / |r_1 - r| \times \\ \times \int d^3r \rho^{1/3}(r) / |r - r_2|] / \int d^3r \rho^{1/3}(r) \} \quad (2.48)$$

де X - чисельний коефіцієнт (процедура його знаходження детально викладена у [26]); ρ_c - електронна щільність остову не враховуючи зовнішніх квазічастинок. При розрахунку поляризаційної поправки для величини ρ_- використовувався анзац: $\rho_- = \rho_a + \rho_b$ - і далі густини $\rho_{a,b}$ визначаються виразами абсолютно так само, як і в роботі [140].

Важливо зазначити, що загальна обчислювальна процедура $\Delta E_{pol}^{(2)}$ описана в [136] (див. також [5]). Зауважимо, що кутові частини матричних елементів r_{12}^{-1} и $F_{pol}(r_1, r_2)$ збігаються, тому облік поправки $F_{pol}(r_1, r_2)$ зводиться лише до модифікації інтегралів, що входять у вираз для поправки першого порядку ТЗ. Це істотно спрощує чисельну процедуру визначення матричних елементів першого порядку теорії збурень і ефективно поправок другого і вище порядків. У стандартних підходах типу класичної теорії збурень саме ця частина розрахунку є найбільш складною і, як правило, до сих пір до кінця ефективно доведена не була. Альтернативні поляризаційні оператори типу Далгарно та інших є одночастинковими, хоча, треба визнати, що у певних задачах їх використання було досить успішним. Введення F_{pol} дозволяє звести багатеелектронну проблему до задачі про зовнішні квазічастинки, які взаємодіють через потенціал $[r_{12}^{-1} + F_{pol}(r_1, r_2)]$, вже з точністю до другого порядку ТЗ.

Урахування ефекту екранування зовнішніх частинок можна провести якщо додати до потенціалу взаємодії зовнішнього електрона з усіма електронами остову в гамільтоніан нульового наближення додатковий екрануючий потенціал W_{scr} , що виникає від присутності другої частки. Шуканий потенціал W_{scr} вибирається таким чином, що $\left\langle \left| \sum_{\delta} \frac{\theta}{r_{i\delta}} \right| \right\rangle = \left\langle \left| r_{12}^{-1} \right| \right\rangle$, де θ - параметр ПП (див. нижче).

Матричні елементи розраховуються на хвильових функціях нульового наближення с затравочним МП. Більш коректною апроксимацією для додаткового потенціалу W_{scr} є потенціал, введений Aubert-Bessis-Bessis [124].

Можливі й інші варіанти урахування ефекту екранування (див.[5,142,144]). Урахування W_{scr} в нульовому порядку дозволяє ефективно врахувати діаграми сходінкового типу у всіх порядках ТЗ і покращує також збіжність ТЗ. Враховуючи все вище сказане, важливо відзначити, що МП нульового наближення в результаті приймає вигляд:

$$V_c(r_{1\alpha}) + V_c(r_{2\alpha}) + W_{scr}(r_{1\alpha} | \theta) + W_{scr}(r_{2\alpha} | \theta) - Z/r_{1\alpha} - Z/r_{2\alpha} \quad (2.49)$$

Оператор збурення

$$V(r_1 r_2) + V_{pol}(r_1 r_2) - [V_c(r_{1\alpha}) + V_c(r_{2\alpha}) + W_{scr}(r_{1\alpha} | \theta) + W_{scr}(r_{2\alpha} | \theta)] \quad (2.50)$$

Підкреслимо також, що обчислювальна схема нашого підходу включає використання в нульовому наближенні ТЗ *ab initio* МП. Це дозволяє розраховувати нашим методом двоатомні системи, будь-які експериментальні дані про електронну структуру яких формально є відсутніми. Всі описані вище блоки реалізовані у чисельному молекулярному коді Supermol-ISAN [91,92], використаного нами для всіх обчислень.

2.3. Квантова теорія спектрів γ -переходів ядром у двоатомній молекулі.

Модель Летохова-Міногіна. Наближення Simons-Parr-Finlan

2.3.1 Квантова теорія спектрів γ -переходів ядром у двоатомній молекулі.

Модель Летохова-Міногіна.

Як вказувалося в оглядовому розділі I, перші спроби в основному якісного опису кооперативних електрон-гамма-ядерних ефектів в молекулах були зроблені спочатку В.С. Летоховим (Інститут Спектроскопії АН СРСР), й далі Летоховим-Міногіним, а також Летоховим-Івановим щодо оцінки спектру коливально-ядерних γ -переходів ядра в двоатомних, багатоатомних молекулах, а також у звичайних атомах (див. [20,24-26]). Згаданий розгляд базувався на ключових положеннях квантової теорії випромінювання, зокрема, використанні золотого правила Фермі і простих моделях типу гармонічного осцилятора для опису потенційних кривих молекул і визначення відповідних хвильових функцій коливально-обертальних станів.

Стандартні припущення моделі Летохова-Міногіна передбачають таке [20,25]. Для визначеності вважається, що γ -квант взаємодіє з ядром 1 двоатомної молекули, що складається з ядер 1 і 2, і позначимо через r_n координати нуклонів ядра 1 в системі центру мас (ЦМ) молекули, r_n' - координати нуклонів в системі ЦМ ядра 1, r_e - координати електронів в системі ЦМ молекули і через R_1 і R_2 - координати ЦМ ядер 1 і 2 відносно ЦМ молекули.

Далі, як зазвичай, нехай $\psi(r_n)$ - хвильова функція системи нуклонів ядра 1. У адіабатичному наближенні природно записати хвильову функцію двоатомної молекули у виді:

$$\psi(r_e) \psi(R_1, R_2)$$

де $\psi(r_e)$ - хвильова функція електронів, $\psi(R_1, R_2)$ - хвильова функція ядер.

Остання визначається в моделі Летохова-Міногіна [20,25] в гармонічному наближенні. Забігаючи вперед, зазначимо, що наша модель суттєво відрізняється від моделі Летохова-Міногіна саме у визначенні хвильових функцій ядер (електронів), оскільки відповідні хвильові функції знаходяться як розв'язки радіального рівняння Шредінгера із реалістичним міжатомним потенціалом двоатомної молекули, який описується у наближенні Simons-Parr-Finlan. Це головна принципова відмінність.

Гамільтоніан взаємодії γ - випромінювання з системою нуклонів ядра 1 звичайно можна виразити через координати нуклонів r_n' в системі ЦМ ядра 1, тобто:

$$H(r_n) = H(r_n') \exp(-ik_\gamma R_1), \quad (2.51)$$

де k_γ - хвильовий вектор γ - кванта.

Далі згідно зі стандартним квантово-механічним поданням, матричний елемент переходу з початкового стану «а» в кінцеве «b» може бути представле-

ний у першому порядку квантово-механічної ТЗ у виді добутку двох матричних елементів, один з яких відповідає зміні внутрішнього стану ядра, а інший – зміні внутрішнього стану молекули:

$$\left\langle \psi_b^* \left(r_n' \right) \middle| H \left(r_n' \right) \middle| \psi_a \left(r_n' \right) \right\rangle \cdot \left\langle \psi_b^* (r_e) \psi_b^* (R_1, R_2) \middle| e^{-i k_\gamma R_1} \middle| \psi_a (r_e) \psi (R_1, R_2) \right\rangle \quad (2.52)$$

Тут перший множник визначається γ - переходом ядра, а другий - матричним елементом переходу молекули з початкового стану а в кінцеве b:

$$M_{ba} = \left\langle \psi_b^* (r_e) \middle| \psi_a (r_e) \right\rangle \cdot \left\langle \psi_b^* (R_1, R_2) \middle| e^{-i k_\gamma R_1} \middle| \psi_a (R_1, R_2) \right\rangle \quad (2.53)$$

Вираз (2.3) є звичайним квантово-механічним визначенням матричного елемента для обчислення ймовірностей зміни внутрішнього стану молекули при випусценні або поглинанні γ - кванта ядром молекули і визначає інтенсивності відповідних γ -супутників. Використовуючи закони збереження енергії та імпульсу, можна дати енергетичні оцінки енергії E_γ випущеного або поглиненого γ – кванта в двоатомній молекулі (див., напр., [20,25]):

$$\pm E_\gamma + E_a + 1/2 M \nu_0^2 = \pm E_\gamma^{(0)} + E_b + 1/2 M \nu^2 \quad (2.54)$$

$$M \nu_0 \pm \hbar k_\gamma = M \nu, \quad (2.55)$$

де M - маса молекули,

ν_0 і ν - швидкість молекули до і після взаємодії ядра з γ – квантом,

k_γ - хвильовий вектор γ – кванта,

E_a і E_b - внутрішня енергія молекули до і після взаємодії,

$E_\gamma^{(0)}$ - енергія ядерного переходу; верхній и нижній знаки тут і подалі відносяться відповідно до поглинання та випускання γ – квантів.

Відповідно з формул (2.45) та (2.55) неважко записати вираз для енергії γ – супутника, який відповідає переходу $a \rightarrow b$:

$$E_{\gamma} = E_{\gamma}^{(0)} + \hbar k_{\gamma} \nu_0 \pm R_{OT} \pm (E_b - E_a), \quad (2.56)$$

де енергія віддачі молекулі:

$$R_{OT} = (E_{\gamma}^{(0)})^2 / 2Mc^2 \quad (2.57)$$

Наведемо далі конкретні квантово-механічні вирази для визначення ймовірностей відповідних кооперативних процесів (див.[20,25,26,32,188,189]). Слід відразу ж зазначити, що у разі двоатомних (багатоатомних) молекул основний інтерес представляють, зрозуміло, коливально-ядерні і коливально-обертально-ядерні переходи.

Добре відомо, що для чисто електронно – ядерних переходів, пов'язаних із зміною електронного стану молекули, характерна дуже мала ймовірність (відповідні ймовірності пропорційні квадрату відношення m_e/M , де m_e – маса електрона, M – маса молекули), у зв'язку з чим відомий ефект Сциларда-Чалмерса зазвичай пояснюється тим, що дисоціація молекули при випусценні або поглинанні γ – кванта ядром молекули з більшою ймовірністю відбувається не за рахунок збудження електронних станів молекули, а за рахунок прямого розриву зв'язку молекули в основному електронному стані.

Як підкреслювалося у [20], практичний інтерес можуть представляти тільки переходи між коливально-обертальними рівнями основного електронного стану, в тому числі і переходи в неперервний спектр, що супроводжуються дисоціацією молекул. Як правило, для таких переходів матричний елемент (2.3) має стандартний вид:

$$M_{ba} = \left\langle \psi_b^*(R_1, R_2) \left| e^{-ik_{\gamma} R_1} \right| \psi_a(R_1, R_2) \right\rangle \quad (2.58)$$

Найпростіший модельний підхід до опису коливально-обертальних переходів у молекулах, природно, базується на простих моделях гармонічного осцилятора і жорсткого ротатора [20,25]. Зрозуміло, подібні моделі дозволяють, принаймні, якісно з'ясувати основні особливості, процесів, проте кількісна теорія має ґрунтуватися на більш адекватних методи опису структури молекул. У наближенні гармонічного осцилятора для двоатомної молекули хвильова функція ядер залежить тільки від зміни між ядерною відстанню $(R - R_0)$:

$$\psi(R_1, R_2) = \left(2^{\nu} \nu! \sqrt{\pi/\alpha}\right)^{-1/2} \exp(-\alpha Q^2/2) H_{\nu}(\sqrt{\alpha}Q), \quad (2.59)$$

де $\alpha = \omega/\hbar$,

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

$m = m_1 m_2 / M$ - зведена маса молекули, m_1 і m_2 - маси ядер 1 і 2, а координата ЦМ ядра 1 відносно ЦМ молекули визначається виразом (див. докладніше [25]):

$$R_1 = -\frac{m_2}{M} R = -\frac{m_2}{M} \left(R_0 + \frac{Q}{\sqrt{m}} \right) = -\frac{m_2}{M} R_0 - \left(\frac{m_2}{m_1 M} \right)^{1/2} Q. \quad (2.60)$$

Енергія γ - супутника, яка відповідає переходу молекули із коливального стану ν_a у стан ν_b у наближенні гармонічного осцилятора дорівнює (замість (2.56):

$$E_{\gamma} = E_{\gamma}^{(0)} + \hbar k_{\gamma} \nu_0 \pm R_{OT} \pm \hbar \omega (\nu_b - \nu_a). \quad (2.61)$$

У наближенні жорсткого ротатора хвильові функції, що описують рух ядер молекули в стані з певними J і K , є власними функціями кутового моменту:

$$\psi(R_1, R_2) = Y_{JK}(\vartheta, \varphi); \quad (2.62)$$

кути ϑ і φ визначають у сферичній системі координат вектор взаємного положення ядер: $R^0 = R_2^0 - R_1^0$. Матричний елемент (2.3) в цьому випадку представлений у виді:

$$M_{J_b, K_b, J_a, K_a} = \langle Y_{J_b, K_b}^*(\vartheta, \varphi) | \exp(ia_0 \cos \gamma) | Y_{J_a, K_a}(\vartheta, \varphi) \rangle, \quad (2.63)$$

де γ - кут між векторами $R^0(\vartheta, \varphi)$ і $k_\gamma(\xi, \eta)$.

Експонента у (2.13) звичайно розкладається за функціями Бесселя напівцілого порядку [25]:

$$\exp(ia_0 \cos \gamma) = 4\pi \sqrt{\frac{\pi}{2a_0}} \sum_{i=0}^{\infty} i^l J_{l+\frac{1}{2}}(a_0) \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) Y_{lm}^*(\xi, \eta). \quad (2.64)$$

Зміна обертового стану молекули при випромінюванні або поглинанні γ - кванту ядром в молекулі повністю визначається величиною переданого молекулі моменту кількості руху:

$$\hbar a_0 = \hbar k_\gamma R_1^0 = (E_\gamma^{(0)} / c) (m_2 / M) R^0. \quad (2.65)$$

Енергії γ -супутників, які відповідають переходам двоатомної молекули зі стану ν_a, J_a у стан ν_b, J_b , очевидно, рівні

$$E_\gamma = E_\gamma^{(0)} + \hbar k_\gamma \nu_0 \pm R_{OT} \pm \hbar \omega (\nu_b - \nu_a) + B[J_b(J_b + 1) - J_a(J_a + 1)] \quad (2.66)$$

Загальний вираз для матричного елемента, відповідного коливально - обертально - ядерного переходу можна записати в такому виді:

$$M_{J_b, K_b; J_a, K_a}^{v_b, v_a} = (4\pi)^{1/2} [(2J_a+1)(2J_b+1)]^{1/2} (-1)^{K_b}$$

$$\sum_{l=|J_b-J_a|}^{J_a+J_b} i^l \{2l+1\}^{1/2} \langle \Psi_{v_b} | (\pi/2a)^{1/2} J_{l+1/2}(a) | \Psi_{v_a} \rangle \cdot$$

$$\begin{pmatrix} J_a & J_b & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}^* \begin{pmatrix} J_a & J_b & l \\ k_a & -k_b & m \end{pmatrix}, \quad (2.67)$$

де

$$a = (E_\gamma^{(0)} / \hbar c) (m_2 / M) R_0 (1 + Q / [(m)^{1/2} R_0]) \quad (2.68)$$

Загальний вираз для імовірності коливально-обертального ядерного переходу із стану v_a, J_a у стан v_b, J_b може бути записано у виді:

$$P_{J_b J_a}^{v_b v_a} = (2J_b+1) \sum_{l=|J_b-J_a|}^{J_a+J_b} \{2l+1\} \langle \Psi_{v_b} | (\pi/2a)^{1/2} J_{l+1/2}(a) | \Psi_{v_a} \rangle^2 \cdot \begin{pmatrix} J_a & J_b & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \quad (2.69)$$

У разі коливального руху в теорії, що претендує на кількісну точність, природно, хвильові функції з певним значенням коливального квантового числа повинні знаходитись з рівняння Шредінгера з відповідним реалістичним потенціалом (потенційні криві енергії).

2.3.2. Нова схема конструювання потенціальних енергетичних кривих двоатомних молекул. Узагальнене наближення Simons-Parr-Finlan

В цьому підрозділі ми викладемо нашу нову схему визначення потенціальних кривих енергії двоатомної молекули, яка конструюється як сума декількох кривих, які відповідають різним між'ядерним відстаням. Зазначимо, що такий підхід, крім мети, використання при обчисленні спектрів гамма-переходів ядра у двоатомній молекулі передбачає й незалежне обчислення молекулярних

констант. Перша частина потенційної кривої енергії ми апроксимуємо за допомогою відомої «збуреної» осциляторної функції Morse, а саме:

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

$$y = 1 - \exp[-\rho(R - R_e)], \quad (2.70)$$

де R_e - як звичайно, рівноважна між'ядерна відстань;

V_e, ρ, b_n – параметри.

До певних пір в теорії молекул частина потенційної кривої, що відповідає середнім відстаням (експериментально часто досліджений діапазон коливальних квантових чисел), часто використовували потенціал Rydberg-Klein-Rees, а також потенціал Данхема (див. розділ I).

Новим елементом нашої схеми є використання замість цих потенціалів більш ефективного та коректного потенціалу Simons-Parr-Finlan [3,128,184], який має вигляд:

$$U(r) = B_0 [(r - r_e)/r]^2 \{1 + \sum_n b_n [(r - r_e)/r]^n\} \quad (2.70a)$$

або, якщо ввести $x = r - r_0$:

$$U(r) = B_0 [x/(x + r_0)]^2 \{1 + \sum_n b_n [x/(x + r_0)]^n\} \quad (2.70b)$$

де, звичайно, коефіцієнти у виразі для потенційної кривої b_i аповязані із відповідними молекулярними константами, а саме [128]:

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

$$Y_{10} = \omega_e \left[1 + \frac{B_e^2}{4\omega_e^2} \left(25b_4 + \frac{95}{2}b_1b_3 - \frac{67}{4}b_2^2 + \frac{459}{8}b_1^2b_2 - \frac{1155}{64}b_1^4 - \right. \right.$$

$$\left. - 30b_3 + 61b_1b_2 - \frac{111}{4}b_1^3 - b_2 - \frac{33}{4}b_1^2 + 12b_1 - 6 \right) \right],$$

$$\begin{aligned}
Y_{20} = & \frac{B_e}{2} \left[(3b_2 - \frac{15}{4}b_1^2 + 6b_1 - 6) + \frac{B_e^2}{2\omega_e^2} (245b_6 - \frac{1365}{2}b_1b_5 - \frac{885}{2}b_2b_4 - \frac{1085}{4}b_3^2 + \frac{8535}{8}b_1^2b_4 + \right. \\
& + \frac{1707}{8}b_2^3 + \frac{7335}{4}b_1b_2b_3 - \frac{23865}{16}b_1^3b_3 - \frac{62013}{32}b_1^2b_2^2 + \frac{239985}{128}b_1^4b_2 - \\
& - \frac{209055}{512}b_1^6 - 350b_5 + 1155b_1b_4 + 715b_2b_3 - \frac{7545}{4}b_1^2b_3 + \frac{20757}{8}b_1^3b_2 - \\
& - \frac{6015}{4}b_1b_2^2 - \frac{46395}{64}b_1^5 - 105b_4 - \frac{375}{2}b_1b_3 + \frac{295}{4}b_2^2 + \frac{3999}{8}b_1^2b_2 - \\
& \left. - \frac{17109}{64}b_1^4 + 300b_3 - 564b_1b_2 + 213b_1^3 - 18b_2 + \frac{207}{2}b_1^2 - 72b_1 + 24) \right] \\
Y_{21} = & \frac{B_e^3}{\omega_e^2} (5b_3 - 13b_1b_2 + \frac{15}{2}b_1^3 + 3b_2 + \frac{3}{2}b_1^2 - 8b_1 + 4) \\
Y_{11} = & \frac{B_e^2}{\omega_e} [6(b_1 - 1) + \frac{B_e^2}{\omega_e^2} (175b_5 - \frac{795}{2}b_1b_4 - \frac{715}{2}b_2b_3 + \frac{5145}{8}b_1^2b_3 + \frac{4677}{8}b_1b_2^2 - \frac{14259}{16}b_1^3b_2 + \\
& + \frac{31185}{128}b_1^5 - \frac{735}{2}b_4 + \frac{3375}{4}b_1b_3 + \frac{3091}{8}b_2^2 - \frac{21369}{16}b_1^2b_2 + \frac{61551}{128}b_1^4 + \\
& + 190b_3 - 519b_1b_2 + \frac{1191}{4}b_1^3 + \frac{107}{2}b_2 - \frac{3}{8}b_1^2 - 45b_1 + 15)] \\
Y_{30} = & \frac{B_e^3}{2\omega_e^2} (10b_4 - 35b_1b_3 + \frac{17}{2}b_2^2 + \frac{225}{4}b_1^2b_2 - \frac{705}{32}b_1^4 + \\
& + 20b_3 - 34b_1b_2 + \frac{15}{2}b_1^3 - 6b_2 + \frac{57}{2}b_1^2 - 32b_1 + 16) \\
Y_{02} = & -4 \frac{(Y_{01})^3}{(Y_{10})^2}
\end{aligned} \tag{2.71}$$

Остання формула (2.71) фактично визначає відоме співвідношення Кратцера. Накінець, останню частину потенційної кривої на великих відстанях будемо апроксимувати відомою функцією наступного виду:

$$U(R) = D_e - \sum \frac{C_n}{R^n} - \Delta U_{\text{обм}}(R), \tag{2.72}$$

де D_e – енергія дисоціації;

C_n – відомі параметри, $n = 3-8$.

Важливо відзначити, що викладена схема конструювання потенційної кривої молекули запропонована нами вперше й разом із викладеним вище формалізмом ТЗ з модельним нульовим наближенням пропонується для використання як безпосередньо для визначення спектральних характеристик молекул, так й в інших додатках. Для апроксимації чисельних кривих та визначення основних ко Апроксимація чисельних кривих й відповідне знаходження коефіцієнтів ми використовували в обчисленнях комп'ютерний код нелінійного фітінгу методом найменших квадратів [92].

Нагадаємо також, що важливою характеристикою молекули є час життя її коливального стану, скажемо, « i », який визначається стандартним співвідношенням:

$$\tau_i^{-1} = \sum_f A_{if} + \sum_f B_{if} \quad (2.73)$$

де відомий коефіцієнт Ейнштейна описує ймовірність спонтанного переходу з коливального рівня « i » у нижче розташовані стани f :

$$A_{if} = \frac{4\omega_{if}^3}{3c^3} |\langle i | \mu(R) | f \rangle|^2 \quad (2.74)$$

$$\omega_{ij} = |E_f - E_i|$$

Тут ω є частота переходу між станами i, f . Інший множник пов'язаний із впливом теплового чорнотільного випромінювання, яке діє з боку навколишнього середовища з температурою $T=300\text{K}$ і може індукувати процес стимульованого поглинання або випромінювання. Відповідний коефіцієнт Ейнштейну:

$$B_{ij} = A_{ij} N(\omega_{ij}) \quad (2.75)$$

з числом фотонів чорнотільного випромінювання:

$$N(\omega_{if}) = (\exp(\frac{\omega_{if}}{k_B T}) - 1)^{-1} \quad (2.76)$$

Для обчислення відповідних матричних елементів, часів життя використовувся молекулярний чисельний код “SuperMol” [91,92].

2.4. Висновки до розділу II

Основні результати і висновки даного розділу зводяться до наступного:

1. Розвинутий новий метод обчислення енергетичних та спектроскопічних характеристик двоатомних молекул (потенційних кривих енергії, молекулярних констант, дипольних моментів тощо), який базується на новій версії формально точної ТЗ типу Релея-Шредінгера із затравочним неемпіричним модельним потенціалом нульового наближення та з ефективним урахуванням обмінно-кореляційних ефектів як ефектів другого та вищих порядків ТЗ, у т.ч., поляризаційної взаємодії зовнішніх квазічастинок через поляризований остов, або їх взаємного екранування, ітерацій масового оператора, тиску континууму та ін.
2. Побудована нова гібридна схема конструювання міжатомного потенціалу двоатомної системи на основі потенціалу Simons-Parr-Finlan (яка досить ефективна й є кращою альтернативою відомому підходу на основі потенціалу Dunham), яка може бути використана для обчислення молекулярних констант двоатомних систем.
3. Розглянуто кількісно послідовний, квантово-механічний підхід до опису кооперативних електрон-γ-ядерних переходів у спектрах молекулярних систем, обумовлених зміною коливального (в загальному випадку, електронно-коливально-обертального) стану молекулярної системи при випромінюванні (поглинання) гамма-кванта ядром і на основі моделі Летохова-Міногіна запропонована новий схема обчислення спектра γ випущення і поглинання ядра в молекулі.

РАЗДЕЛ III

РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКУ ПОТЕНЦІАЛЬНИХ КРИВИХ ЕНЕРГІЇ, МОЛЕКУЛЯРНИХ СТАЛИХ, ІМОВІРНОСТЕЙ КООПЕРАТИВНИХ ЕЛЕКТРОН-КОЛИВАЛЬНО-ЯДЕРНИХ ПЕРЕХОДІВ У СПЕКТРАХ ДВОАТОМНИХ МОЛЕКУЛ

3.1 Вступний коментар

В даному розділі ми приведемо та проаналізуємо результати обчислень на основі нашої нової теорії низки енергетичних та спектральних характеристик двоатомних гомо- і гетеро-ядерних молекул лужних атомів А, В (А, В = Na, K, Rb, Cs); зокрема, наводяться дані неемпіричного обчислення енергій дисоціації, тестових обчислень енергій станів та відповідних молекулярних сталих для збуджених станів $n^1\Sigma_g^+$ ($n=4-6$) Na_2 , наші теоретичні дані щодо потенціальних кривих енергії, кривих дипольних моментів, часів життя коливальних станів, набору молекулярних констант ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e , $\omega_e z_e$, α_e , γ_e для $^1\Sigma_g^+$, $(1)^1\Pi_u(B)$ станів димеру рубідію Rb_2 , гетероядерних молекул лужних атомів: NaK, NaRb, NaCs, KRb, KCs, RbCs.

Проведено докладне порівняння отриманих даних із наявними експериментальними даними, а також результатами розрахунків на основі найбільш потужних сучасних методів квантової хімії, зокрема, на основі методу зв'язаних кластерів (coupled cluster-CCSDT) Derevianko et al [148] і релятивістського методу валентних зв'язків з конфігураційною взаємодією Kotochigova et al [149-150].

Далі також ми наведемо дані нашого обчислення спектра гамма випромінювання і поглинання ядра ^{127}I ($E_{\gamma}^{(0)}=203$ keV) в молекулі H^{127}I і вперше в двоатомних молекулах: ядра ^{79}Br в молекулі H^{79}Br (енергія гамма- переходу в ядрі

^{79}Br $E_{\gamma}^{(0)} = 217 \text{ keV}$), і ядра ^{133}Cs в молекулі H^{133}Cs (енергія гамма-переходу в ядрі ^{133}Cs $E_{\gamma}^{(0)} = 81 \text{ keV}$).

Відзначимо, що значна частина наведених даних із досить високою точністю отримана нами вперше.

3.2 Енергії дисоціації декотрих лужних димерів. Тестові обчислення

В даному підрозділі ми наводимо результати неемпіричного обчислення енергій дисоціації цілої групи димерів лужних елементів, а саме: AB ($\text{A}, \text{B} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Таблиця 3.1 містить експериментальні дані, дані наших обчислень, а також результати розрахунків енергій дисоціації лужених димерів на основі інших методів, зокрема: a - b - гаусів ПП і модельна хвильова функція, c - потенціал Геллмана і Гауссова модельна хвильова функція, d - потенціал Геллман і гайтлер-лондонівський анзац зі слетеровськими орбіталями, e - Хартрі-Фоківський потенціал і гайтлер-лондонівський анзац зі слетеровськими орбіталями, f - модельний ПП і 19 - конфігураційна хвильова функція, g - метод Хартрі-Фокса з урахуванням конфігураційного взаємодії з використанням наближених натуральних орбіталей; h- ТЗ з модельним нульовим наближенням Glushkov; i - метод функціонала щільності, наближення локальної густини, j - напівемпіричний розрахунок по теорії збурень по $1/Z$; k - ab initio валентний розрахунок по теорії збурень з використанням HONDO code і компактного ефективного і поляризаційного типу Далгарно потенціалів; m, n, o, p- багатоконфігураційне наближення; s - модельний псевдопотенціал плюс поляризаційний тип Далгарно; q- метод зв'язаних кластерів (coupled cluster-CCSDT) Derevianko et al; r - наша теорія (з [5,124-158]).

Найбільш принциповим моментом нашого обчислення є акуратне урахування ефектів поляризаційної взаємодії електронів через поляризуємий остов, а також взаємне екранування цих квазічастинок.

Таблиця 3.1

Теоретичні та експериментальні дані по енергіям (в еВ) дисоціації димерів
лужних елементів (див. текст)

AB	a	b	c	d	e	f,g	h	i	j	k	l	mno ^p	q	r
Na ₂	0,74	1,33	0,25	0,23	0,25	0,59 ^g	0,72	0,64		0,73	0,73		-	0,74
K ₂	0,52	0,64	0,09	0,12	0,24	0,46 ^g	0,52	0,47	0,49	0,53	0,53	0,54 ^p 0,55 ^m	- -	0,55
Rb ₂	0,49	0,49	0,02				0,48	0,41	0,46	0,50	0,50	0,49 ⁿ	-	0,50
Cs ₂	0,45	0,25	0,01				0,40	0,35	0,44	0,44	0,44	0,45 ^o 0,40 ^s	- -	0,43
NaK	0,654	0,90	0,15				0,62						0,665	0,66
NaRb	0,624	0,79	0,09				-						0,64	0,63
NaCs	0,614	0,79	0,09				-						0,63	0,62
KRb	0,523						-						0,53	0,52
KCs	0,505						0,61						0,52	0,51
RbCs	0,476						-						0,484	0,48

Примітка: a - експериментальні дані, a - b - гаусів ПП і модельна хвильова функція, c - потенціал Геллмана і гауссова модельна хвильова функція, d - потенціал Геллман і гайтлер-лондонівський анзац зі слетеровськими орбіталями, e - Хартрі-фоківський потенціал і гайтлер-лондонівський анзац зі слетеровськими орбіталями, f - модельний ПП і 19 - конфігураційна хвильова функція, g - метод Хартрі-Фокса з урахуванням конфігураційної взаємодії з використанням наближених натуральних орбіталей; h- ТЗ з модельним нульовим наближенням Glushkov; i - метод функціонала щільності, наближення локальної густини, j - напівемпіричний розрахунок по теорії збурень по 1 / Z; k - ab initio валентний розрахунок по теорії збурень з використанням HONDO code і компактного ефективного і поляризаційного типу Далгарно потенціалів; m, n, o, p - багатоконфігураційне наближення; s - модельний псевдопотенціал плюс поляризаційний тип Далгарно; q- метод зв'язаних кластерів (coupled cluster-CCSDT) Derevianko et al; r - наша теорія.

Слід також мати на увазі, що насправді вклади поляризаційних і екраніровочних діаграм частково компенсують один одного, проте їх спільне урахування принципово важливо в прецизійних розрахунках. Саме завдяки врахуванню цих ефектів в рамках ТЗ отримані в роботі дані знаходяться у задовільному узгодженні із наявними експериментальними результатами.

Авжеж, дані обчислень є достатньо близькими до експериментальних лише на основі тих методів, в яких дуже коректно враховуються саме обмінно-поляризаційні ефекти. У цьому сенсі варто виділити, зокрема, метод зв'язаних кластерів (coupled cluster-CCSDT) Derevianko et al [148], а також різні версії методу ТЗ [1-6,49,105,106, 134-141].

3.3 Енергетичні параметри, молекулярні константи збуджених станів димеру натрію: Дані тестових обчислень

Дані наших тестових обчислень (стовпець е) енергій станів та відповідних молекулярних сталих для збуджених станів $n^1\Sigma_g^+$ ($n=4-8$) Na_2 надані в табл. 3.2. Для порівняння в цій же таблиці надані дані розрахунків на основі інших теоретичних підходів, зокрема, методу *ab initio* псевдопотенціалу з калібруванням на Хартрі-фоківську хвильову функцію основного стану, методу емпіричного псевдопотенціалу з урахуванням ефекту поляризації остову на основі потенціалу Далгарно, методу ТЗ Релея-Шредінгера з модельним потенціалом «0» наближення» і ТЗ з оптимізованими базисами атомних функцій [3-5,49,143,144,146]. Аналіз показує, що результати наших обчислень молекулярних параметрів $4^1\Sigma_g^+$ $5^1\Sigma_g^+$ $6^1\Sigma_g^+$ $7^1\Sigma_g^+$ $8^1\Sigma_g^+$ станів Na_2 знаходяться у задовільному узгодженні з експериментальними даними (хоча, на нашу думку, експериментальні дані для ω_e у випадку станів $7^1\Sigma_g^+$ $8^1\Sigma_g^+$ слід було б перемірити), а також даними, отриманими на основі обчислень інших прецизійних методів, в яких акуратно і послідовно виконане урахування основних обмінно-кореляційних поправок, або суттєво використана емпірична інформація, що забезпечує відповід-

ний фітінг величин параметрів молекул. Важлива особливість обчислень є знов таки у принципово суттєвому значенні ефектів поляризаційної взаємодії зовнішніх валентних електронів через поляризуємий остов та їх взаємного екранування.

Таблиця 3.2

Спектроскопічні константи рідбергівських станів $n^1\Sigma_g^+$ ($n=4-6$) Na_2 , : експериментальні (a) і теоретичні дані: b - Хартрі-фоковіські ab initio псевдопотенціал ПП + поляризація остову; c – емпіричний ПП + поляризація остову; d – теорія збурень (ТЗ) Релея-Шредінгера з модельним потенціалом «нульового наближення»; e- ТЗ з оптимізованими атомними базисами; f- дана робота; T_e – енергія збудження (в 10^2 cm^{-1}); B_e , ω_e -обертальна та коливальна константи (в cm^{-1}).

Стан		$4^1\Sigma_g^+$	$5^1\Sigma_g^+$	$6^1\Sigma_g^+$	$7^1\Sigma_g^+$	$8^1\Sigma_g^+$
T_e	a	283,26	317,72	325,62	349,40	350,96
	b	285	319	328	-	-
	c	286,1	319	327	347,8	350
	d	285	320	326	-	-
	e	283,1	317,6	325,5	-	-
	f	284	318	326	350	351
B_e	a	0,0899	0,1136	0,1059	0,1083	0,1109
	b	0,0838	0,107	0,101	-	-
	c	0,088	0,110	0,110	0,113	-
	d	0,093	0,109	0,107	-	-
	e	0,088	0,112	0,105	-	-
	f	0,90	0,113	0,106	0,109	0,111
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

Слід також додати, що урахування останнього ефекту має вагоме значення і для суттєвого покращення збіжності відповідного ряду ТЗ.

3.4 Молекулярні константи для $^1\Sigma_g^+$, $(1)^1\Pi_u(B)$ станів двоатомних молекул Rb_2, Cs_2

В цьому підроділі ми наведемо дані наших обчислень потенціальних кривих енергії, набору молекулярних констант ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e , $\omega_e z_e$, α_e , γ_e для $^1\Sigma_g^+$, $(1)^1\Pi_u(B)$, $(2)^1\Sigma_g^+(1)$, $(2)^1\Pi_u(C)$ станів двоатомних димерів рубідію і цезію, а також NaRb, KRb, плюс наявні в літературі експериментальні дані і дані обчислень на основі достатньо потужних методів типу методу зв'язаних кластерів та модельного емпіричного методу фітінгу потенціальних кривих енергії, запропонованого Смірновим [40,41,53,125,146,151-155]. В таблиці 3.3 наведені значення молекулярних констант (cm^{-1}) для $^1\Sigma_g^+$ стану димеру Rb_2 : (Ехр.)- експериментальні дані; теорії: а- емпіричний метод фітінгу потенціальних кривих; (b) дані нашої теорії

Таблиця 3.3

Молекулярні константи (cm^{-1}) для $^1\Sigma_g^+$ стану димеру Rb_2 : (Ехр.)- експериментальні дані; теорії: а- емпіричний метод пофітінгу потенціальних кривих; (b) дані нашої теорії

	(a)	B	Exp
ω_e	31,4883	31,4884	31,4880
$\omega_e x_e$	-0,1140(-1)	- 0,1142(-1)	-0,1144(-1)
$\omega_e y_e$	-4,255(-4)	- 4,263(-4)	-4,269(-4)
$\omega_e z_e$	7,20(-7)	7,31(-7)	7,40(-7)
B_e	0,13433(-1)	0,13435(-1)	0,13431(-1)
α_e	-1,449(-6)	- 1,468(-6)	-1,485(-6)
γ_e	-4,136(-7)	- 4,132(- 7)	-4,122(-7)

Експериментальні дані отримані з використанням методів лазерної спектроскопії і техніки високого розрішення (див.,напр., [7-9]. Аналіз наведених даних демонструє досить добре узгодження даних обчислень на основі нашої теорії, а також даних [152].

Аналогічно в таблиці 3.4 наведені дані обчислень молекулярних констант (cm^{-1}) для $(1)^1\Pi_u(\text{B})$ стану димерів Rb_2 , Cs_2 . В таблиці 3.5 наведені дані обчислень молекулярних констант (cm^{-1}) для $(2)^1\Sigma_g^+(1)$, $(2)^1\Pi_u(\text{C})$ станів димеру Rb_2 , а також наявні експериментальні дані.

Таблиця 3.4

Молекулярні константи (cm^{-1}) для $(1)^1\Pi_u(\text{B})$ стану димерів Rb_2 , Cs_2

(Exp.)- експериментальні дані; Теорії: Th. - дані нашої теорії

Rb_2	$\text{Rb}_2\text{-Th.}$	$\text{Cs}_2\text{-Th.}$	$\text{Rb}_2\text{-Exp}$
ω_e	47,471	34,33	47,470
$\omega_e x_e$	0,1431	0,077	0,1430
$\omega_e y_e$	- 8,351(- 7)	- 8,03(-4)	-
B_e	0,196(- 1)	1,076(-2)	0,1952(- 1)
α_e	1,02(- 4)	8,02(-6)	1,00(- 4)
D_e	1,325(- 8)	4,22(-9)	-
H_e	4,91(-16)	2,61(-16)	-

Слід зазначити, що молекула Rb_2 і відноситься насправді до важких димерів лужних металів і до того ж має досить значну густину рівнів енергії, що пов'язано з добре відомими фактами стосовно низьких значень частот коливань і малими величинами обертових постійних. Як й у випадку порівняння енергій дисоціації для лужних димерів, добре узгодження теорії з прецизійними експериментальними даними можна пояснити достатньо коректним обчисленням відповідних потенціальних кривих з прецизійним урахуванням принципово важливих обмінно-кореляційних ефектів, зокрема, поляризаційної взаємодії зов-

нішніх валентних електронів через поляризуємий остов та їх взаємного екранування.

Таблиця 3.5

Молекулярні константи (cm^{-1}) для $(2)^1\Sigma_g^+$ (1), $(2)^1\Pi_u(\text{C})$
станів димеру Rb_2 : (дані нашої теорії)

	$(2)^1\Sigma_g^+$	$(1)^1\Pi_g$	$(2)^1\Pi_u(\text{C})$
ω_e	31,488	22,271	36,406
$\omega_e x_e$	- 0,114(- 1)	0,149	0,107
$\omega_e y_e$	- 4,256(- 4)	8,937(- 4)	1,783(- 6)
$\omega_e z_e$	7,24(- 7)	- 7,94(- 6)	-
B_e	0,134(- 1)	0,135(- 1)	0,184(- 1)
α_e	- 1,456(- 6)	1,177(- 4)	0,625(- 4)
γ_e	- 4,137(- 7)	3,624(- 7)	- 6,88(- 7)
D_e	9,75(- 9)	2,01(- 8)	1,86(- 8)
H_e	1,33(- 14)	- 0,95(- 14)	1,54(- 14)

3.5 Частоти коливальних переходів для $3^3\Sigma_g^+$ стану Cs_2 на основі рішення рівняння Клейна-Гордона-Фока. Можливе застосування до піон-атомних та молекулярних систем

Як вказувалося у вступі, в останні роки були виконані багаточисельні дослідження щодо аналітичних та чисельних розв'язків рівнянь Шредінгера, Дірака, Клена-Гордона –Фока для різних квантово-механічних потенціалів, й зокрема, міжатомних потенціалів двоатомних молекул. Варто тут знову нагадати про підстановку у вище перелічені рівняння потенціалів Morse, Rosen-Morse, Manning-Rosen, Poschl-Teller, Deng-Fan, hyperbolic Scarf та інших [2-7,39,74, 130, 182]. В роботі Tao Chen et al [130] розв'язано рівняння Клейна-Гордона-Фока з оптимізованим потенціалом Rosen-Morse і обчислені частоти (енергії)

коливальних переходів для $3^3\Sigma_g^+$ стану Cs_2 . На відміну від перелічених, наш підхід фундаментально базується на використанні реалістичного потенціалу Simons-Parr-Finlan, який переважає всі згадані вище двоатомні аналітичні потенціали, насамперед, завдяки правильним асимптотикам, більш коректному опису потенціальних кривих молекул й відповідних молекулярних констант. Знаходження частот (енергій) коливальних переходів в двоатомних молекулах для нас представляє інтерес, як з точки зору подальшої апробації потенціалу Simons-Parr-Finlan в молекулярних обчисленнях, так й з точки розвитку нових методів вивчення енергетичних та спектральних параметрів атомно-молекулярних систем, в яких один з електронів замінений на адронну частинку (каон чи піон). Відповідний ефективний алгоритм чисельного рішення Клейна-Гордона-Фока був розроблений й докладно викладений, напр., [190].

Варто зазначити, що вивчення піонних атомно-молекулярних систем відкриває нові можливості як у традиційних відповідних фізичних галузях (фізика фундаментальних взаємодій і частинок, оскільки інформація про різні типи взаємодії в системах, у т.ч. кулонівської та інші, є дуже корисною для отримання нової інформації про властивості ядра і самих адронів, рентгенівських спектрів випромінювання тощо), так й в оптиці та спектроскопії екзотичних атомів та молекул, зокрема, піонних, піонній хімії і т.ін. [18-23]. Якщо у випадку атомних систем в останнє десятиріччя досягнуто значний прогрес, то у випадку вивчення динаміки та спектроскопії піон-молекулярних систем ситуація залишається досить складною і в даний час, незважаючи на відомі результати (адронної спектроскопії та хімії), по більшому рахунку, такою, що вимагає подальших інтенсивних досліджень [21]. Однією з важливих проблем, яка створює труднощі на шляху надійного прецизійного кількісного опису характеристик піон-молекулярних систем, зокрема, є знаходження для саме таких систем адекватних рішень рівняння Клейна-Гордона-Фока із безпосереднім включенням не тільки стандартної кулонівської взаємодії, але також і обмінно-кореляційної, й саме головне, сильної піон-електронної взаємодії, до того ж з урахуванням так

званих ядерних та радіаційних поправок (тобто мова йде вже про галузь релятивістської оптики, спектроскопії, квантової хімії). В нашій роботі вперше ця проблема вирішується на основі розробленого й докладно викладеного в [190] алгоритму розв'язання шуканого рівняння й використання реалістичного потенціалу Simons-Parr-Finlan.

Слід особливо зазначити, що ми не ставили своєю метою обчислення всього набору відповідних енергетичних, радіаційних та спектральних параметрів піон-молекулярних систем (оскільки це окремий величезний і дуже складний клас задач, крім всього іншого, у тому числі, сучасної екзотичної молекулярної спектроскопії та адронної хімії). Наша мета – це розробка нового підходу до опису характеристик піон-атомно-молекулярних систем шляхом чисельного рішення рівняння Клейна-Гордона-Фока з реалістичним молекулярним потенціалом Simons-Parr-Finlan (див. розділ II).

В якості апробації була розглянута задача обчислення частоти (енергії) коливальних переходів для $3^3\Sigma_g^+$ стану Cs_2 з використанням потенціалу Simons-Parr-Finlan. В таблиці 3.6 наведені дані наших обчислень значень частот коливальних переходів для $3^3\Sigma_g^+$ стану молекули Cs_2 (в cm^{-1}), а також для порівняння відповідні експериментальні, так звані, Rydberg-Klein-Rees (RKR) значення, значення, отримані на основі процедури прямого фітінгу потенціалу (DPF), а також значення, отримані на основі рішення рівняння Klein-Gordon з покращеним емпіричним Rosen-Morse (KGRM) потенціалом [21,130]. Аналіз наведених даних по частотам коливальних переходів для $3^3\Sigma_g^+$ стану молекули Cs_2 і порівняння з експериментальними Rydberg-Klein-Rees (RKR) значеннями, значеннями, отриманими на основі процедури прямого фітінгу потенціалу (DPF), й значеннями, отриманими на основі рішення рівняння Klein-Gordon з покращеним Rosen-Morse (KGRM) потенціалом, показує, що по-перше, наші дані краще узгоджуються з точними значеннями частот й лежать значно ближче до останніх, ніж значення, отримані при використанні навіть покращеного напівемпіричного Rosen-Morse KGRM потенціалу.

Таблиця 3.6

Теоретичні значення частот коливальних переходів для $3^3\Sigma_g^+$ стану молекули Cs_2 (в cm^{-1}): експериментальні Rydberg-Klein-Rees (RKR) значення, значення, отримані на основі процедури прямого фітінгу потенціалу (DPF), значення отримані на основі рішення рівняння Klein-Gordon з покращеним емпіричним Rosen-Morse (KGRM) потенціалом

$v \rightarrow (v-1)$	Exp-RKR	DPF	KGRM	Our
1	28.7432	28.7282	28.7452	28.7445
2	28.5977	28.5898	28.5985	28.5981
3	28.4554	28.4529	28.4516	28.4528
4	28.3164	28.3175	28.3047	28.3053
5	28.1807	28.1836	28.1577	28.1824
6	28.0481	28.0512	28.0106	28.0436
7	27.9188	27.9201	27.8633	27.9098
8	27.7927	27.7904	27.7160	27.7784
9	27.6699	27.6618	27.5686	27.6535
10	27.5503	27.5347	27.4210	27.5316
1 1	27.4340	27.4085	27.2734	27.3992
1 2	27.3209	27.2836	27.1256	27.2854
1 3	-	-	-	27.1476
1 4	-	-	-	27.0145
1 5	-	-	-	26.8716

По-друге, проведений розрахунок закладає прийнятну основу для подальшого коректного обчислення всього набору відповідних енергетичних, радіаційних та спектральних параметрів піон-молекулярних систем, скажемо, π^- , K^- - Cs_2 та авжеж великого класу інших систем, цікавих й важливих для сучасної екзотичної молекулярної спектроскопії, піонної хімії тощо.

3.6 Теоретичні потенціальні криві енергії, молекулярні константи для $^1\Sigma_g^+$, $(1)^1\Pi_u(B)$ станів двоатомних молекул NaRb, KRb

Далі ми розглянемо гетеро-ядерні молекули NaRb, KRb і наведемо дані обчислення потенціальних кривих енергії та наборів молекулярних констант ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e , $\omega_e z_e$, α_e , γ_e . На рисунку 3.1 ми наводимо теоретичні потенціальні криві енергії для молекул AB (A = Na, K; B=Rb) в основному стані, обчислені в даній роботі.

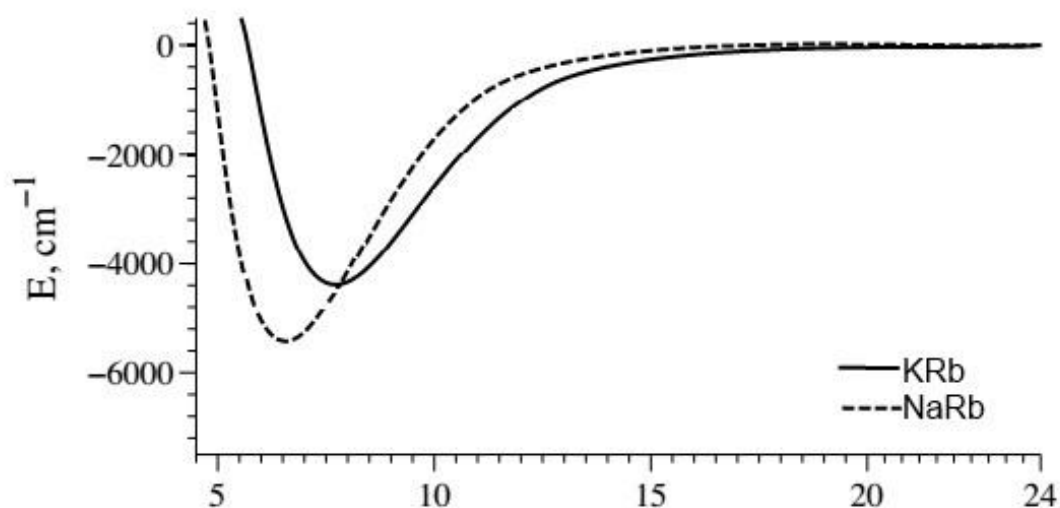


Рисунок 3.1 Теоретичні потенціальні криві енергії для молекул AB (A = Na, K; B=Rb) в основному стані, обчислені в даній роботі

На рисунку 3.2 наведені аналогічні дані для кривої дипольного моменту молекули KRb в основному стані, причому на цьому рисунку також вказані експериментальне значення дипольного моменту молекул для рівноважної відстані (ромб), а також теоретичне значення (квадрат), отримане на основі методу зв'язаних кластерів (coupled cluster-CCSDT) Derevianko et al [148]. Слід відзначити, що в останньому розрахунку фактично був використаний так званий quadruple- ζ базис функцій, що в цілому забезпечило досить високу точність розрахунків.

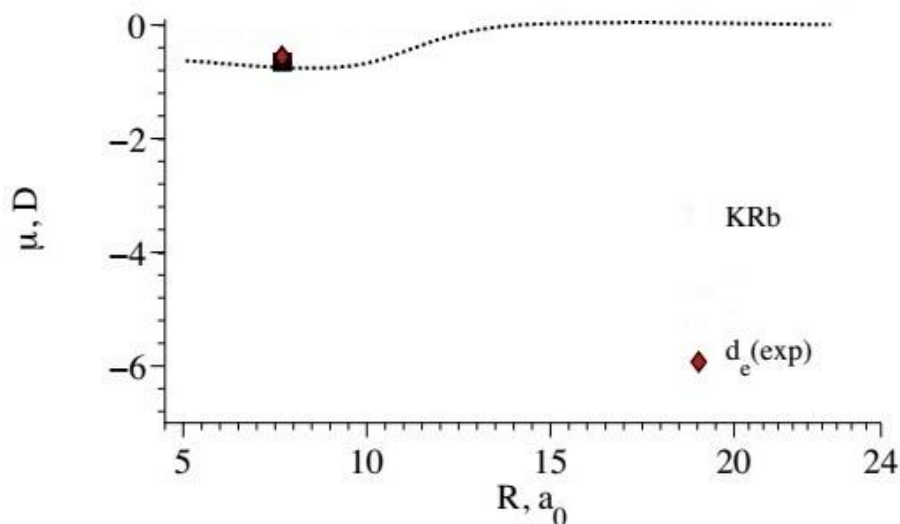


Рисунок 3.2 Крива дипольного моменту молекули KRb в основному стані, обчислена в даній роботі, а також експериментальне значення дипольного моменту для рівноважної відстані (ромб) і теоретичне значення (квадрат), отримане на основі методу зв'язаних кластерів (coupled cluster-CCSDT) Derevianko et al [148].

Наші дані цілком задовільно узгоджуються як з малочисельними експериментальними даними, так й результатами альтернативного обчислення Derevianko et al.

Нижче ми надамо аналогічні дані для інших гетероядерних лужних дімерів KCs, RbCs і докладніше проаналізуємо точність наших обчислень у порівнянні з експериментальними даними і результатами досить потужних обчислень з використанням методу зв'язаних кластерів (coupled cluster-CCSDT) Derevianko et al і релятивістського методу валентних зв'язків з конфігураційною взаємодією ([40,41,114,64,65,148-155]).

В таблиці 3.7 наведені результати наших обчислень набору молекулярних констант ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e , $\omega_e z_e$, α_e , γ_e для $X^1\Sigma^+$ дімеру KRb, а також наявні в літературі експериментальні дані (Exp) і дані обчислень на основі модельного емпіричного методу фітінгу потенціальних кривих енергії, запропонованому Смірновим (a1), методу зв'язаних кластерів (coupled cluster-CCSDT) Derevianko et al

(a2), методу псевдопотенціалу з використанням гаусових базисів орбіталей Aymar- Dulieu (a3) (дані з робіт [147,148,152,154,183,184]).

Таблиця 3.7

Молекулярні константи (cm^{-1}) для $^1\Sigma_g^+$ стану димеру KRb: (Ехр.)- експериментальні дані; теорії: a1- емпіричний метод пофітінгу потенціальних кривих; a2- метод зв'язаних кластерів (coupled cluster-CCSDT); (a3) -метод псевдопотенціалу з використанням гаусових базисів орбіталей;
(b) дані нашої теорії

Метод	Th: a1	Th: a2	Th: a3	Th: b	Exp
ω_e	75,846	75.3	75.5	75,844	75,842
$\omega_e x_e$	0,230	0,20	0,20	0,230	0,230
$\omega_e y_e$	-3,7(-4)	-	-	-3,8(-4)	-3,9(-4)
$\omega_e z_e$	-3,7(-6)	-	-	-3,5(-6)	- 3,1(-6)
B_e	0,0382	-	-	0,0382	0,03813
α_e	1,21(-4)	-	-	1,20(-4)	1,20(-4)
γ_e	-7,3(-7)	-	-	-7,3(-7)	-7,4(-7)
D_e	3,85(- 8) 3,86(- 8) ^a	-	-	3,85(- 8)	3,86(-8)
H_e	3,7(-14) 3,7(-14) ^b	-	-	3,7(-14)	3,7(-14)

Refs: Aymar M., Dulieu O., J. Chem. Phys.-2005.-Vol.122.-P.204302; Derevianko A., Babb J., Dalgarno A., Phys.Rev.A.-2001.-Vol.63.-P.052704; Fedorov A., Derevianko A., Varganov S.//Comm.-2016.-38P. Прим: (a,b) - параметри обчислені з використанням експериментальних даних по емпіричним виразам Кратцера і Кемблі;

В останньому підході явно враховано внесок ефекту поляризації остова шляхом прямого використання параметризованого (з фітінгом по експериментальним значенням поляризуємостей атомів) поляризаційного потенціалу. В першому стовпці табл. 3.6 (a,b) для центробіжних констант також приведені значення, обчислені з використанням експериментальних даних по відомим співвідношенням Крацера (див. розділ 2) і Кемблі, а саме, в інших означеннях:

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2} \quad (3.1)$$

$$H_e = \frac{2 D_e(12B_e^2 - \alpha_e\omega_e)}{3\omega_e^2}. \quad (3.2)$$

Слід зазначити, що метод фітінгу потенціальних кривих енергії Смірнова є із самого початку напівемпіричним, що пояснює відмінне узгодження даних по молекулярним константам з експериментальними значеннями. Значно цікавіше є цілком добре узгодження інших теорій з експериментом. Слід нагадати, що на сьогодні метод зв'язаних кластерів (coupled cluster-CCSDT) вважається одним з найбільш високо ефективних неемпіричних підходів, особливо з точки зору урахування обмінно-кореляційних ефектів, і в останні роки він досить широко використовується у дослідженнях багатьох молекулярних систем. В той же час при розв'язанні спеціальних класів задач молекулярної спектроскопії, пов'язаних, напр., із взаємодією молекул із зовнішніми полями, або дослідженням радіаційних та автоіонізаційних процесів, або процесів зіткнень із участю електронів, фотонів, атомів його використання, природно, є менш поширеним і ефективним. Той факт, що він дає значення константи ω_e декілька менше, ніж інші, пов'язаний з тим, що в напівемпіричних підходах проблема урахування кореляцій акуратно розв'язується завдяки використанню емпіричної інформації при побудові потенціальних кривих енергії.

В цілому, аналіз наведених даних в таблиці 3.7 указує на достатньо прийнятне узгодження даних обчислень на основі нашої теорії, а також даних [33] з експериментальними даними.

В таблиці 3.8 ми приводимо результати нашої теорії для молекулярних констант (в cm^{-1}) для збудженого $V^1\Pi$ стану молекули KRb. З урахуванням аналізу даних таблиці 3.6, можна стверджувати, що дані табл. 3.8 мають достатньо

високу точність обчислення й тому можуть бути рекомендовані для використання у різноманітних додатках.

Таблиця 3.8

Молекулярні константи (cm^{-1}) для $\text{B}^1\Pi$ стану димеру KRb :
дані нашої теорії

KRb	$\text{B}^1\Pi$
ω_e	61,258
$\omega_e x_e$	0,2095
$\omega_e y_e$	2,88(– 3)
$\omega_e z_e$	–1,034(–4)
B_e	0,03287
α_e	7,54(– 5)
γ_e	–1,12(– 5)
D_e	3,75(– 8)
H_e	5,5(– 14)

3.7 Потенціальні криві енергії, молекулярні константи, дипольні моменти, час життя коливальних станів для гетероядерних двоатомних молекул AB: Na, K, Rb, Cs

На рисунку 3.3 наведені теоретичні потенціальні криві енергії для молекули KCs в основному стані, обчислені в даній роботі (безперервна крива) і на основі методу coupled cluster-CCSDT (переривчаста крива) Derevianko et al [148]. Обидва розрахунки дають в цілому дуже достатньо близькі один до одного результати. В той же час, аналіз показує, що теоретична крива методу coupled cluster-CCSDT лежить ледве нижче наших, приблизно на $70\text{-}100\text{ cm}^{-1}$, ніж наша. Порівняння з експериментальними значеннями енергій дисоціації показує приблизно таку же різницю.

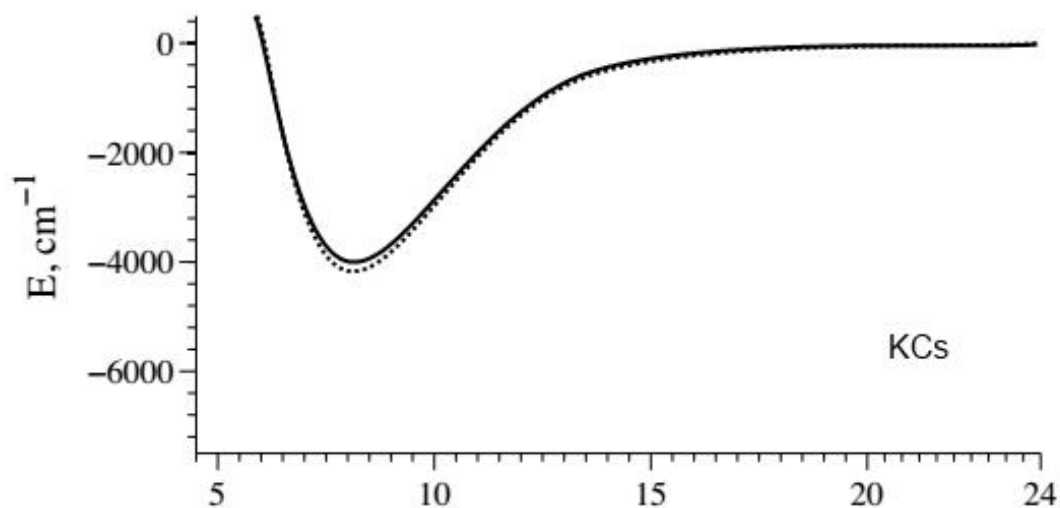


Рисунок 3.3 Теоретичні потенціальні криві енергії для молекули KCs в основному стані, обчислені в даній роботі (безперервна крива) і на основі методу coupled cluster-CCSDT (переривчаста крива) Derevianko et al [148]

На рисунку 3.4 наведені теоретичні потенціальні криві енергії для молекули RbCs в основному стані, обчислені в даній роботі (безперервна крива), на основі методу coupled cluster-CCSDT (квадрати) Derevianko et al, релятивістського методу валентних зв'язків (RCI-VB) з конфігураційною взаємодією (кола) Kotochigova et al, а також так званого методу inverted perturbation approach (маленькі квадрати) Fellows et al [148-150,160,183-185]. Останній підхід фактично є побудова потенціальної кривої енергії з використанням емпірично визначених молекулярних констант на основі методу лазерно-індукованої флуоресценції в поєднанні із Фур'є спектроскопією.

Стосовно методу валентних зв'язків (RCI-VB) [149,150], слід зазначити, що автори використовували досить потужні базиси молекулярних орбіталей, зокрема, які конструювалися з використанням атомних хвильових функцій релятивістського методу Дірака-Фока і додатково методу Дірака-Штурма. Останні функції служили основою для набору незайнятих орбіталей. Одно-електронні функції Дірака-Фока обчислювались шляхом вирішення інтегродиференціальних рівнянь Дірака-Фоку, самоузгоджених для кожного з атомів.

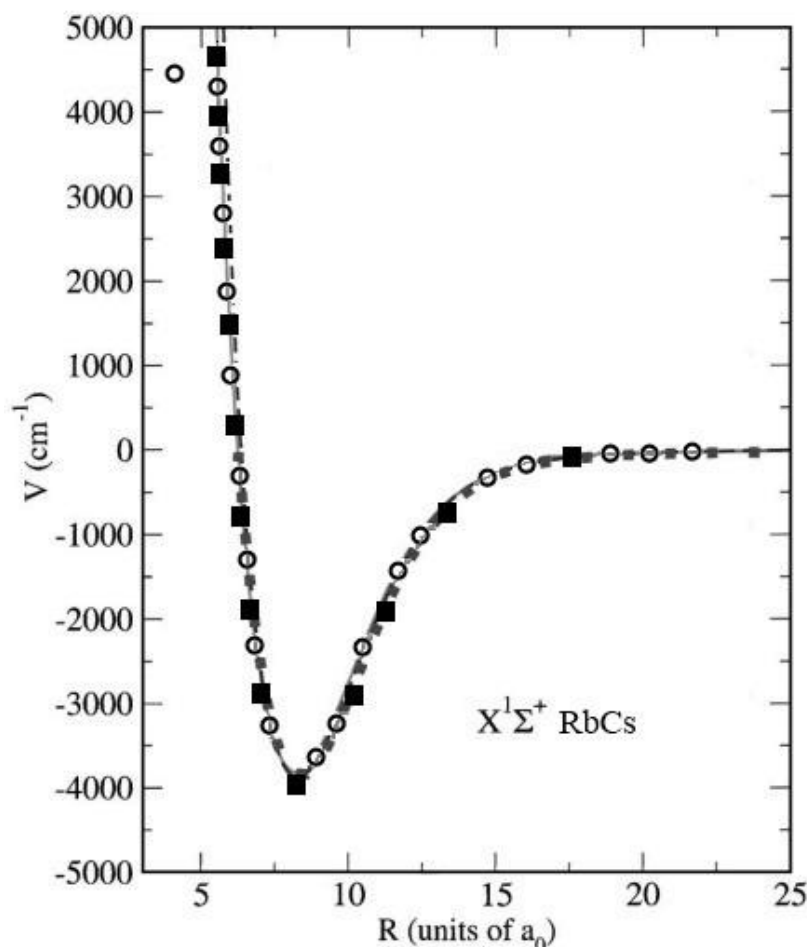


Рисунок 3.4 Теоретична потенціальна крива енергії для молекули RbCs в основному стані, обчислена в даній роботі (безперервна крива); теоретичні криві, отримані на основі методу coupled cluster-CCSDT (великі квадрати) Derevianko et al [148], релятивістського методу валентних зв'язків з конфігураційною взаємодією (кола) Kotochigova et al [149,150], inverted perturbation approach (маленькі квадрати) Fellows et al [160].

Штурмівські орбіталі обчислювалися із використанням спеціальної параметризованої вагової функції $W(r)$, параметри якої обирались таким чином, щоб гарантувалася постійність $W(r)$ в близькості від атомного остову і, природно, основні дірак-фоківські орбіталі не збурювалися (див. докладніше деталі обчислень в [149,150]). Аналіз даних показує, що крива методу coupled cluster-CCSDT лежить в околі мінімуму нижче нашої, а крива методу валентних зв'язків з конфігураційною взаємодією ледве вище. Різницю в цих даних можна по-

яснити різними методиками урахування обмінно-кореляційних ефектів і їх чисельними реалізаціями.

Далі на рисунку 3.5 наведені теоретична крива дипольного моменту молекули RbCs в основному стані, обчислена в даній роботі, а також експериментальне значення дипольного моменту для рівноважної відстані (ромб), теоретичні дані, отримані на основі методу coupled cluster-CCSDT (квадрати) Derevianko et al [148] і релятивістського методу валентних зв'язків з конфігураційною взаємодією (кола) Kotochigova et al [149,150].

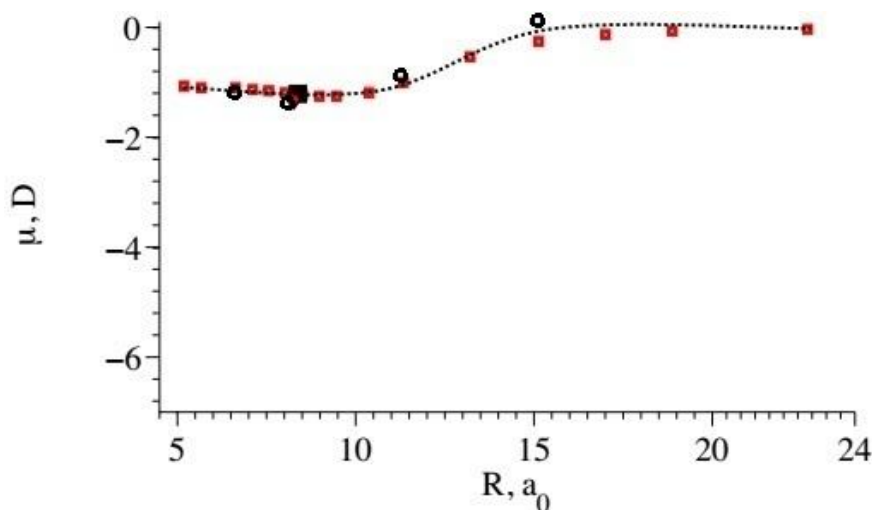


Рисунок 3.5 Крива дипольного моменту молекули RbCs в основному стані, обчислена в даній роботі, а також експериментальне значення дипольного моменту для рівноважної відстані (ромб); теоретичні дані, отримані на основі методу coupled cluster-CCSDT (квадрати) Derevianko et al [148] і релятивістського методу валентних зв'язків Kotochigova et al [149,150].

Аналіз даних по кривим дипольного моменту молекули RbCs показує, що в околі рівноважної дістані мінімуму всі цитовані теоретичні підходи дають приблизно однакові результати, які, до речі, добре узгоджуються з експериментальним значенням дипольного моменту для рівноважній відстані, але із збільшенням дістані між ядрами в молекулі з'являються певні відмінності. Зокрема,

крива дипольного моменту, обчислена на основі методу coupled cluster-CCSDT, йде ледве нижче нашої кривої, в той час як крива дипольного моменту, обчислена на основі методу релятивістського методу валентних зв'язків з конфігураційною взаємодією проходить вище. Знову таки, очевидно, різницю в цих даних можна пояснити різними методиками урахування обмінно-кореляційних ефектів і їх чисельними реалізаціями.

На рисунку 3.6 ми наводимо наші дані по кривій дипольного моменту молекули KCs в основному стані, а також теоретичне дані (квадрати), отримані на основі методу зв'язаних кластерів (coupled cluster-CCSDT) Derevianko et al [148].

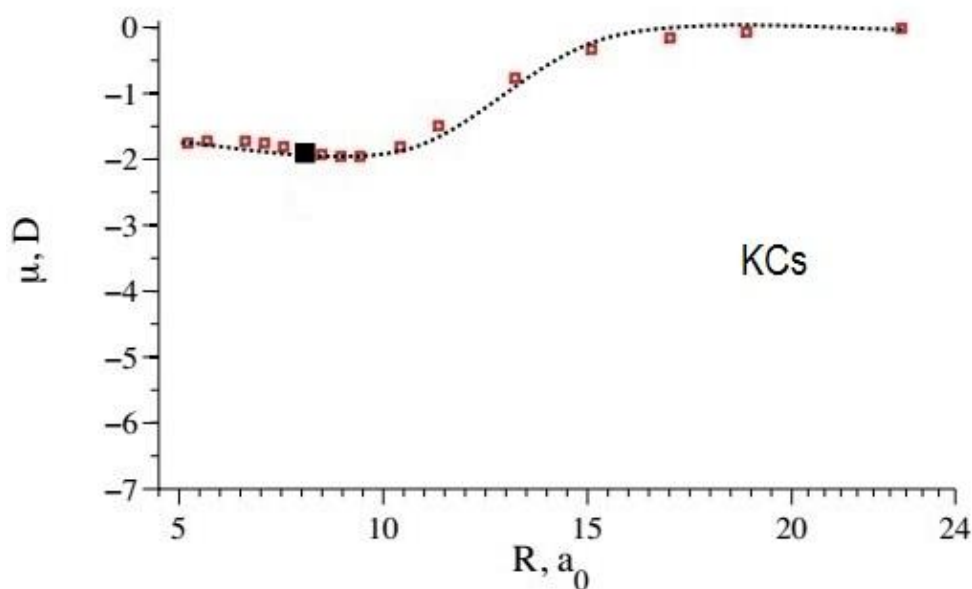


Рисунок 3.6 Крива дипольного моменту молекули KCs в основному стані, обчислена в даній роботі, і теоретичне дані (квадрати), отримане на основі методу зв'язаних кластерів (coupled cluster-CCSDT) Derevianko et al

Аналіз показує, що знову, як й вище, в околі мінімуму енергії, тобто для рівноважної дістані, обидва теоретичних підходів дають приблизно однакові результати, але із збільшенням дістані між ядрами в молекулі з'являються певні відмінності. Зокрема, крива дипольного моменту, обчислена на основі методу coupled cluster-CCSDT, йде ледве нижче нашої кривої. В цілому, така ситуація

спостерігалась і для кривої дипольного моменту молекули RbCs в основному стані.

Далі в таблиці 3.9 ми сумуємо наявні теоретичні дані щодо значень рівноважних відстаней, дипольних моментів, молекулярних констант (cm^{-1}), у тому числі, гармонічної коливальної частоти (ω_e), ангармонічної поправки ($\omega_e\chi_e$), для групи гетероядерних лужних молекул A, B (A, B=Na, K, Rb, Cs): (Exp.)- експериментальні дані; Теорії: A1- метод зв'язаних кластерів (coupled cluster-CCSDT); A2 -метод псевдопотенціалу з використанням гаусових базисів орбіталей; B- дані нашої теорії [147-150,183-186]. Далі в таблиці 3.10 наведені експериментальні значення рівноважних відстаней, дипольних моментів, молекулярних констант (cm^{-1}), у тому числі, гармонічної коливальної частоти (ω_e), ангармонічної поправки ($\omega_e\chi_e$), для вивчаємих молекул.

Таблиця 3.9

Теоретичні дані: Равноважні відстані, дипольні моменти, молекулярні константи (cm^{-1}): гармонічна коливальна частота (ω_e), ангармонічна поправка ($\omega_e\chi_e$) для групи гетероядерних лужних молекул A, B (A, B = Na, K, Rb, Cs): (Exp.)- експериментальні дані; Теорії: A1- метод зв'язаних кластерів (coupled cluster-CCSDT) [148]; A2 -метод псевдопотенціалу з використанням гаусових базисів орбіталей [147]; B- дані нашої теорії

	A1 R_e , a_0	A1 μ_e , D	A1 $\omega_e\chi_e$, cm^{-1}	A1 ω_e , cm^{-1}	A2 R_e , a_0	A2 μ_e , D	B R_e , a_0	B μ_e , D	B $\omega_e\chi_e$, cm^{-1}	B ω_e , cm^{-1}
NaK	6.62	2.68	0.2	122.4	6.50	2.76	6.60	2.75	0,236	124.01
NaRb	6.90	3.29	0.3	106.0	6.84	3.30	6.87	3.26	0.335	106.88
NaCs	7.30	4.53	0.3	97.8	7.2	4.61	7.25	4.64	0,315	98,77
KRb	7.70	0.65	0.2	75.3	7.64	0.62	7.68	0.59	0.230	75,84
KCs	8.11	1.90	0.2	67.8	8.01	1.90	8.07	2.1	0.194	68.35
RbCs	8.38	1.21	0.1	49.7	8.28	1.24	8.29	1.25	0,121	50,1

Таблиця 3.10

Експериментальні (Ехр.) дані: Равноважні відстані, дипольні моменти, молекулярні константи (cm^{-1}): гармонічна коливальна частота (ω_e), ангармонічна поправка ($\omega_e x_e$) для лужних молекул A, B (A, B = Na, K, Rb, Cs).

Ехр.	R_e, a_0	μ_e, D	$\omega_e x_e, \text{cm}^{-1}$	ω_e, cm^{-1}
NaK	6.61	2.76(10)		124.13
NaRb	6.885	3.1(3)	0.3636	106.965
NaCs	7.27	4.75(20)		99
KRb	7.69	0.57(17)	0.230	75,842
KCs	8.096	2.58(30)	0.193	68.394(3)
RbCs	8.26	1.3(1)		50

В цілому наші теоретичні дані і експериментальні дані знаходяться у досить добрій згоді, за виключенням значення дипольного моменту для молекули KCs. Експериментальне значення є 2.58(30), де у круглих скобках надана погрішність вимірювання, яка є достатньо великою. Це, очевидно, свідчить про необхідність додаткових прецизійних вимірювань.

В таблиці 3.11 наведені дані щодо дипольних моментів (в D), часу життя (τ , c) в основному коливальному стані для групи гетероядерних лужних молекул A, B (A, B=Na, K, Rb, Cs): (Ехр.)- експериментальні дані; Теорії: A1- метод coupled cluster-CCSDT; B- дані нашої теорії [147-150]. Крім цього, також представлені відповідні оцінки, отримані на основі стандартного гармонічного наближення (A2). Аналіз даних показує, що, по-перше, значення часу життя τ в основному коливальному стані для групи гетероядерних лужних молекул A, B (A, B=Na, K, Rb, Cs), отримані в межах стандартного гармонічного наближення досить суттєво відрізняються від значення τ , причому для молекул NaRb, NaCs,

KRb, KCs вони є більшими ніж дані нашої теорії, а у випадку RbCs – заниженими.

Таблиця 3.11

Дипольні моменти (в D), час життя (τ , с) в основному коливальному стані для групи гетероядерних лужних молекул A, B (A, B=Na, K, Rb, Cs): (Ехр.)- експериментальні дані; Теорії: A1- метод зв'язаних кластерів (coupled cluster-CCSDT); A2 –дані , отримані в гармонічному наближенні, B- дані нашої теорії

AB	A1 μ_e , D	B μ_e , D	Lifetime A1	Lifetime A2	Lifetime B
NaK	2.68	2.75	1.3×10^3	-	1.28×10^3
NaRb	3.29	3.26	1.1×10^3	1.4×10^3	1.15×10^3
NaCs	4.53	4.64	5.42×10^2	6×10^2	5.36×10^2
KRb	0.65	0.60	5.6×10^4	1.3×10^5	5.71×10^4
KCs	1.90	2.1	9.7×10^3	1.2×10^4	9.48×10^3
RbCs	1.21	1.25	7.3×10^4	6.7×10^4	7.23×10^4

3.8 Спектри γ -випромінювання і поглинання ядра важких атомів в молекулах $H^{127}I$, $H^{79}Br$, $^{85}Rb^{133}Cs$, IrO_4 . Якісні елементи нової кооперативної γ -ядерної спектроскопії рідбергівських молекул.

3.8.1 Спектри γ -випромінювання і поглинання ядра важких атомів в молекулах $H^{127}I$, $H^{79}Br$, $^{85}Rb^{133}Cs$

В даному підрозділі ми наводимо результати обчислень спектру гамма випромінювання і поглинання важких ядер в двоатомних молекулах вида $H^{127}I$ (енергія гамма- переходу в ядрі ^{127}I $E_{\gamma}^{(0)} = 203$ keV) , $H^{79}Br$ (енергія гамма- переходу в ядрі ^{79}Br $E_{\gamma}^{(0)} = 217$ keV), $Rb^{85}Cs$ (енергія гамма- переходу в ^{133}Cs $E_{\gamma}^{(0)} = 81$ keV).

Зазначимо, що відповідні ядерні хвильові функції розраховувалися шляхом рішення стандартного рівняння Шредінгера (використано метод Рунге-Кутта 4-порядку; PC complex ‘Supermol-ISAN’: Vibr-Rot. Pgms [92]), власні значення якого визначають можливі коливальні (обертальні) стани. В якості потенціалу (потенціальна крива енергії) брався потенціал Simons-Parr-Finlan з параметрами b_i , які по формулам (2.33) (див. розділ II) виражаються через відомі коефіцієнти потенціалу Dunham; додатково була проведена перевірка параметрів із урахуванням набору спектроскопічних даних для молекул HI, HBr [55-58] (а також джерел, цитованих в [41,55]).

Почнемо з розгляду двоатомної молекули H^{127}I , яка знаходиться в основному електронному стані $X^1\Sigma$ для коливально обертальних переходів із стану $v_a=0, J_a=0$ та із стану $v_a=1, J_a=0$. Величина енергії віддачі $R_{\text{Rec}}=0.172\text{eV}$. Параметри, які визначають збудження обертань і коливань молекули за рахунок віддачі, відповідно $a_0=1.30$ і $\varepsilon_0=5.29\cdot 10^{-2}$. Ширини γ –ліній відповідає температурі $T=300\text{K}$.

Нагадаємо, що $\varepsilon_0 = [\hbar / 2m\omega(R_0)^2]^{1/2}$. З фізичної точки погляду, енергія, яка викликає збудження коливань $\varepsilon_{\text{vib-0}} \approx \nu\hbar\omega \approx z_0\hbar\omega$, $z_0 = (R_{\text{Rec}}/\hbar\omega)(m_2/m_1)$ у визначеннях Летохова-Міногіна [25,26] (див. також [20,22-24]). З іншого боку, аналогічна енергія, яка викликає збудження обертань $\varepsilon_{\text{rot}} \approx BJ^2 \approx Ba_0^2$, $a_0^2 = (R_{\text{Rec}}/B)(m_2/m_1)$. Ці прості оцінки фактично пояснюють очевидний факт, що коливальна та обертальна частини мають розглядатися на однаковій основі при обчисленні спектру гамма випромінювання і поглинання важких ядер в молекулах. Неважко зрозуміти, що при типових значеннях молекулярних параметрів [$m \sim (10\text{-}10^2)$ ат.од.м., $\hbar\omega \sim 10^2\text{-}10^3\text{cm}^{-1}$, $R \sim 1\text{-}2\text{A}$], $\sim 10^{-3}\text{-}10^{-1}$].

Слід зазначити, що перші, й до речі, єдині за теперішнього часу оцінки імовірностей коливально-ядерних і коливально-обертально-ядерних переходів в спектрі молекули H^{127}I отримані спочатку в піонерській роботі В.С. Летохова 1974р. (ИСАН АН СРСР) і далі Летоховим-Міногіним (див.[20,25]).

На рисунку 3.7 наведений розрахований Летоховим-Міногіним (безперервні лінії) спектр гамма випромінювання і поглинання ядра ^{127}I у двоатомній молекулі H^{127}I ($R^0=1.61\text{\AA}$, $B_e=6.552309\text{cm}^{-1}$, $\nu_e=2309\text{cm}^{-1}$) [25]. На рис. 3.7 ми наводимо також результати наших обчислень (переривчаста лінії).

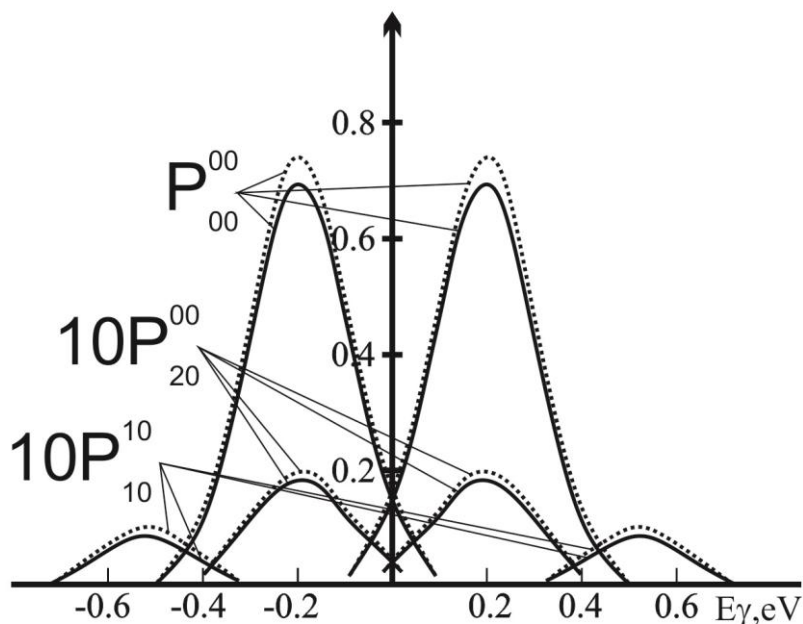


Рисунок 3.7 Спектр гамма випромінювання і поглинання ядра ^{127}I у двоатомній молекулі H^{127}I (початковий стан молекули: $\nu_a=0$, $J_a=0$):

безперервна лінія - модель гармонічного осцилятора (жорсткого ротатору)

Летохова-Міногіна, переривчаста лінія – дані наших обчислень.

Обчислення Летохова-Міногіна базувались на використанні простих моделей для визначення хвильової функції ядер молекули, зокрема, найпростішого наближення гармонічного осцилятора (параболічний потенціал) і наближення жорсткого ротатору [20,25]. Нагадаємо, що в останньому випадку хвильові функції, що описують рух ядер молекули в стані з визначеними J , K є власними функціями кутового моменту. Відомо, що таке наближення в принципі є якісним і в певному сенсі кількісно прийнятним лише для міжядерних відстаней в околі рівноважних. В той же час добре відомо, що при видаленні від рівноважних відстаней молекул наближення стає все менш прийнятним.

Як показує аналіз даних обчислень з використанням моделі гармонічного осцилятора і нашої теорії використанням реалістичного міжатомного потенціалу, обчислені нами значення ймовірностей переходів відрізняються від відповідних значень [20,25], отриманих в середньому до $\sim 10\%$.

Хоча простіші моделі типу гармонічного осцилятора (жорсткого ротатора) часто використовуються для якісних оцінок, тем не менш, природно, кількісно адекватна теорія повинна базуватися на використанні більш реалістичних, а значить, й більш точних хвильових функцій. Саме цей момент й зумовлює різницю між даними Летохова-Міногіна та даними наших обчислень з використанням розв'язків рівняння Шредінгера з узагальненим модельним потенціалом типу Simons-Parr-Finlan (який більш коректно описує потенціальні криві енергії, ніж аналогічний потенціал Dunham).

Далі на рис. 3.8 і 3.9 ми вперше наводимо спектри гамма випромінювання і поглинання ядра ^{79}Br (енергія гамма- переходу в ядрі ^{79}Br $E_{\gamma}^{(0)} = 217 \text{ keV}$) в молекулі H^{79}Br .

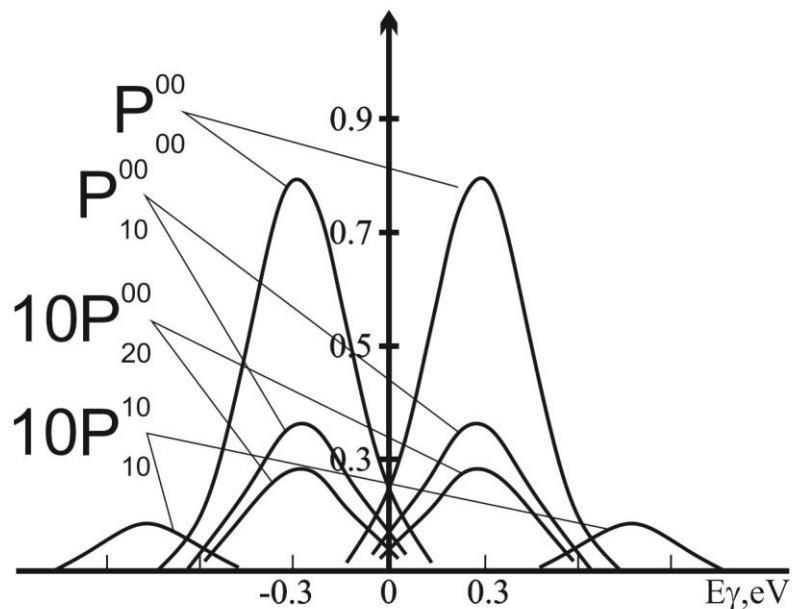


Рис.3.8 Спектр (дані наших обчислень) гамма випромінювання і поглинання ядра ^{79}Br у двоатомній молекулі H^{79}Br (початковий стан молекули: $\nu_a = 0, J_a = 0$)

Зазначимо, що рисунок 3.8 відповідає початковому стану молекули з $v_a = 0, J_a = 0$, а рисунок 3.9 – стану з $v_a = 1, J_a = 0$). Відповідні молекулярні параметри: $R_0 = 1.41 \text{ \AA}$, $B_e = 8.465 \text{ cm}^{-1}$, $v_e = 2649 \text{ cm}^{-1}$.

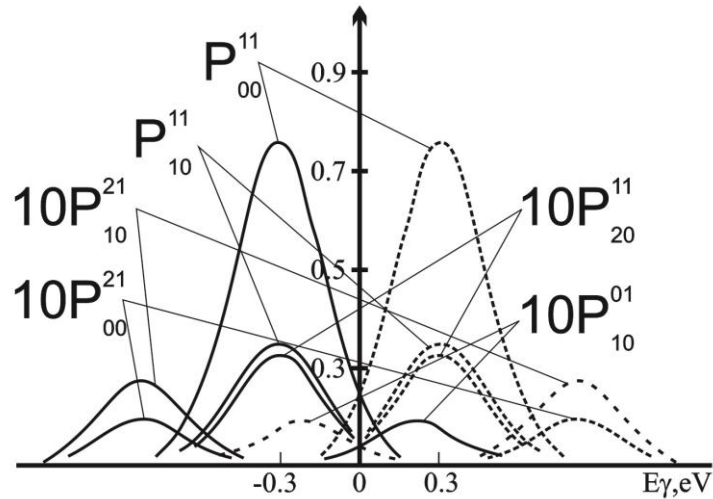


Рис.3.9 Спектр (дані наших обчислень) гамма випромінювання і поглинання ядра ^{79}Br у двоатомній молекулі H^{79}Br (початковий стан молекули: $v_a = 1, J_a = 0$)

Як й слід було очікувати, за винятком в принципі певних чисельних відмінностей картина спектру випромінювання і поглинання ядра ^{79}Br в молекулі H^{79}Br якісно аналогічна попередньому випадку молекули H^{127}I .

Далі ми провели аналогічні обчислення спектру гамма випромінювання і поглинання ядра ^{133}Cs (енергія гамма-переходу $E_{\gamma}^{(0)} = 81 \text{ keV}$) в двоатомній молекулі $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ ($R_0 = 4.39 \text{ \AA}$, $v_e' = 50.1 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 1.25 \text{ D}$) з використанням розв'язків рівняння Шредінгера з узагальненим модельним потенціалом типу Simons-Parr-Finlan і розв'язків рівняння Шредінгера з потенціалом, обчисленим на основі теорії збурень типу Релея-Шредінгера (див. розділ II).

Слід зазначити, що відмінність між даними наших обчислень з використанням потенціалом типу Simons-Parr-Finlan і потенціалом, обчисленим в межах формально точної ТЗ Релея-Шредінгера виявилася практично не суттєвою (соті частки %), і ми далі не коментуємо це питання.

Знову, хоча якісна картина спектрів є в принципі цілком аналогічною вище наведеним, але відповідні відносні ймовірності суттєво на 1-2 порядку впали. З одного боку, це очевидно пояснюється й меншою енергією гамма-переходу $E_{\gamma}^{(0)}$ і значною чисельною різницею параметрів молекули.

З іншого боку, вивчення молекул такого типу (дімерів важких лужних атомів) не є випадковим, більш того, на наш погляд, це відкриває зовсім нові перспективи у кооперативній електрон-гамма-ядерній спектроскопії молекул. Справа у тому, що вище основна увага приділялась розгляду коливально-обертальних переходів. При цьому по очевидним причинам електрон-гамма-ядерні переходи в молекулах в чистому виді до уваги не брались. Формально, відповідна ймовірність кооперативного електрон-гамма-ядерного переходу в молекулі визначається квадратом модуля матричного елемента переходу, який має стандартний вигляд [20,25]:

$$M_{ba}^{(e)} = \int \psi_b^*(r_{ei}) \exp\left(\mp i \frac{m_e}{M} \frac{k_{\gamma} D_e}{e}\right) \psi_a(r_{ei}) d^3 r_{ei}, \quad (3.3)$$

де електронний дипольний момент молекули, як звичайно:

$$D_e = e \sum_i r_{ei}. \quad (3.4)$$

Як вказувалося ще Летоховим-Міногіним [20,25] (див. також [22-24,26]), насправді тільки γ -кванти з енергією $E^{(0)} \sim 10 \text{ кеВ} \div 10 \text{ МеВ}$, пов'язані з ядерними переходами або з ізомерними станами, або з станами, які збуджуються в результаті ядерних реакцій, представляють практичний інтерес.

При типових для звичайних молекул параметрах $M \sim 100 \text{ а.е.м.}$, $D_e \sim 1D$, (маса електрону $m_e \sim 0.00054858 \text{ а.о.м.}$):

$$(m_e/M)(k_\gamma D_e / e) \sim 6 \cdot 10^{-6} \div 6 \cdot 10^{-3} < 1,$$

можна оцінити величину ймовірності електрон-гамма-ядерних переходів у першому відмінному від 0 наближенні як [20,25]:

$$P_{ba}^e = \begin{cases} \left(\frac{m_e}{M} \right)^2 \left(\frac{k_\gamma \langle D_e \rangle_{ba}}{e} \right)^2 & \text{при } a \neq b \\ 1 & \text{при } a = b \end{cases} \quad (3.5)$$

де $\langle D_e \rangle_{ba}$ - матричний елемент електронного дипольного моменту молекули.

Чисельна оцінка величини ймовірності електрон-гамма-ядерного переходу з основного стану у перші збуджені (енергія гамма-переходу $E_\gamma^{(0)} = 81 \text{ keV}$) в молекулі $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ ($R_0 = 4.39 \text{ \AA}$, $D_e = 1.25 \text{ D}$) дають величину $\sim 10^{-11} - 10^{-10}$. Очевидно, наявність множника типу $(m_e/M)^2$ пояснює, крім всього іншого, дуже малі значення ймовірностей електрон-гамма-ядерних переходів в молекулах, й, до речі, не важливість урахування так званих членів неадиабатичності. Саме виходячи з таких міркувань, власне кажучи, пильна увага так званим «чистим» електрон-гамма-ядерним переходам не приділялась, зокрема, в [22-26]. Але, на наш погляд, принципово нові перспективи відкриваються саме при імплементації розглядаємого класу кооперативних задач до оптики та спектроскопії рідбергівських атомів та молекул.

3.8.2 Якісні елементи нової кооперативної γ -ядерної спектроскопії рідбергівських молекул

Як вказувалося у вступі, в останні роки величезна увага приділяється вивченню так званих рідбергівських молекул, в особливості, гомо- та гетеро-ядерних дімерів лужних атомів, насамперед, рубідію та цезію, які можуть існувати при низьких температурах після лазерного охолодження відповідного газу

(популярний напрямок досліджень у фізиці ультрахолодної, кріогенної плазми). Унікальні особливості таких систем добре відомі і пов'язані з тим, що їх розмір досягає десятків мкм (геометричний розмір $\sim n^2 a_0 / Z$, $a_0 = \hbar^2 / me^2$), а квадрат дипольного моменту переходу у кількісному визначенні має фактор збільшення $\pi^4 a_0^2 / Z^2$. Неважко далі оцінити, що у випадку розгляду рідбергівських лужних дімерів типу $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ (причому квантове число n будуть досягати типових сучасних експериментальних значень аж до 65), відповідна ймовірність кооперативних електрон-гамма-ядерних переходів може збільшитися, як мінімум, на 3-5 порядків по абсолютній величині. У цьому сенсі необхідно нагадати, що, природно, питання щодо експериментального виявлення ефекту «струсу» електронних молекулярних оболонок, тобто фактично γ – спектру ядра в молекулі внаслідок змінення внутрішнього стану молекули, є принципово важливим й цікавим аспектом розгляду. На жаль, до сих пір чіткого експериментального виявлення ефекту не має. Більш того, раптове змінення електрон-коливально-обертальних станів вимагає дуже чутливих умов до можливого експерименту.

Згідно з інноваційними ідеями В.С. Летохова та співр. ще в 70-х роках минулого сторіччя (див., докладніше, напр., [20,22-30]), мова могла би йти про дію на відповідні молекули когерентного лазерного випромінювання, в результаті чого спостерігалися би селективні зміни населеностей окремих електронно-коливально-обертальних рівнів молекули. У конкретній експериментальній реалізації одним із ефективних засобів виявлення цього тонкого ефекту могла бути реєстрація зміни резонансного поглинання молекулярним газом γ – випромінювання при зміненні розподілу молекул за електронно-коливально-обертальними рівнями. В свою чергу, мова могла би йти про реєстрацію ефекту змінення перерізу резонансного поглинання як за рахунок числа резонансно розсіяних γ -квантів, так й завдяки зміні струму електронів внутрішньої конверсії.

Авжеж, описані вище ідеї В.С. Летохова та співр. щодо постановки можливих експериментів по виявленню кооперативних гамма-ядерних ефектів в молекулах залишаються, скажемо так, актуальними та діючими й сьогодні.

Але у світлі останніх досягнень в галузі фізики рідбергівських атомів та молекул й відповідно нових можливостей лазерно-криогенних експериментів, ми пропонуємо принципово нову на сьогодні постановку експериментів для пошуку шуканих кооперативних ефектів в молекулах, яка суттєво базується на унікальних властивостях рідбергівських систем. Конкретніше, мова йде про пошук цих ефектів у рідбергівських лужних молекулах типу $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ (або можливо інших) з квантовими числами n аж до 65. Як вказувалося вище, крім каналів змінення коливальних та обертальних станів молекул, можливим конкуруючим може стати канал чисто електрон-гамма-ядерних переходів, оскільки фактор рідберговості почне конкурувати з фактором малості $\sim (m_e/M)^2$. Авжеж, у такій постановці задачі є необхідним досить прецизійне обчислення ймовірностей переходів у кожному з можливих каналів; при цьому природно не слід забувати й про відомий канал Szilard-Chalmers (L. Szilard and T. A. Chalmers, *Nature (London)* 134, 462 (1934)). Дійсно, навіть й при невеличких значення ймовірностей кооперативних переходів, пов'язаних із зміненням електронного стану молекули, при випусценні або поглинанні γ -кванта ядром молекули, з переважною ймовірністю відкривається канал дисоціації молекули (фактично основний канал), обумовлений прямим розривом зв'язку молекули у відповідному електронному стані, тобто зовсім не за рахунок кооперативного збудження електронних станів молекули.

У всякому випадку, в такій ситуації принципово необхідним стає прецизійний розрахунок ймовірності реалізації кожного з каналів; одночасно, стає принципово актуальним й вибір кандидатів-молекул, точніше так званих «вигідних» молекул з точки зору максимальності і спрощеності спостереження кооперативних ефектів і відповідного потрібного співвідношення між ймовірностями різних каналів розпаду системи.

В світлі сказаного дуже корисно провести аналогію із дослідженням іншого, дуже тонкого ефекту, а саме, так званого ефекту незбереження парності в молекулярних системах (ефекту надто малого і тому, природно, досі не виявле-

ного, принаймні в молекулах), який, як відомо, обумовлений електрослабкою взаємодією електронів один з одним й електронів з ядрами молекули, що здійснюється за допомогою обміну калібрувальним важким проміжним Z^0 – бозонами (див., напр., [78,157-159]).

У випадку важких атомних систем вражаючі оптичні (Штарк-накачування, обертання площини поляризації) експерименти (Болдер, Сіетл, США; Новосибірськ, Росія та інші) дозволили експериментально відкрити порушення (незбереження) парності у слабкій взаємодії електронів та нуклонів ядра атомів шляхом обміну калібрувальним важким Z^0 – бозоном. Для молекулярних систем такі експерименти досі є відсутніми. З іншого боку, в останні роки різко збільшився інтерес до виявлення можливостей спостереження незбереження парності у молекулах (див., напр., [78,157-159]). Тут, зокрема, як й вище, величезне значення має підбір вигідного як з енергетичної, так й радіаційної точок зору кандидата молекули з точки зору максимальності і спрощеності спостереження ефекту незбереження парності.

Дуже цікавими є отримані в [159] цілком коректні оцінки ймовірності цього ефекту в молекулах, зокрема, кисню O_2 , а також оцінки інших споріднених ефектів типу CP –порушення для HI, HBr⁺, а також варіації сталої тонкої структури в двоатомних оксидах атомів лантанідів [157,158].

3.9 Висновки до розділу III

Основні результати і висновки даного розділу зводяться до таких:

1. Обчислення на основі нашої нової теорії низки енергетичних та спектральних характеристик двоатомних гомо- і гетеро-ядерних молекул лужних атомів A, B (A, B=Na, K, Rb, Cs) продемонстрували її достатньо високу ефективність та прецизійність; зокрема, дані неемпіричного обчислення енергій дисоціації, тестових обчислень енергій станів та відповідних молекулярних сталих для збуджених станів $n^1\Sigma_g^+$ (n=4-6) двоатомного димеру натрію Na_2 продемонстрували

принципову важливість акуратного урахування обмінно-кореляційних ефектів при обчисленні енергетичних та спектральних параметрів.

2. Проведені обчислення потенціальних кривих енергії, набору молекулярних констант ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e , $\omega_e z_e$, α_e , γ_e для $^1\Sigma_g^+$, $(1)^1\Pi_u(B)$ станів дімеру рубідію Rb_2 , гетероядерних молекул лужних атомів NaK, NaRb, NaCs, KRb, KCs, RbCs, результати яких знаходяться у достатньо доброму узгодженні як із наявними експериментальними даними, так й результатами прецизійних розрахунків на основі найбільш потужних сучасних методів квантової хімії, зокрема, на основі методу зв'язаних кластерів (coupled cluster-CCSDT), релятивістського методу валентних зв'язків з конфігураційною взаємодією Kotochigova et al, а також декотрих напівемпіричних схем; показано, що найбільш принциповим моментом теорії є акуратне урахування ефектів поляризаційної взаємодії електронів через поляризуємий остов, а також взаємне екранування цих квазічастинок; при цьому частина даних із спектроскопічною точністю отримана вперше.

3. Розроблені основи нового підходу до опису характеристик коливальних переходів молекулярних систем на основі чисельного рішення рівняння Клейна-Гордона-Фока з реалістичним молекулярним потенціалом Simons-Parr-Finlan і в якості апробації обчислені частоти (енергії) коливальних переходів для $3^3\Sigma_g^+$ стану Cs_2 , які краще узгоджуються з точними значеннями частот й лежать значно ближче до останніх, ніж значення, отримані при використанні навіть покращеного напівемпіричного Rosen-Morse KGRM потенціалу. З іншого боку, це закладає прийнятну основу для подальшого коректного обчислення всього набору енергетичних, радіаційних та спектральних параметрів піон-атомно-молекулярних систем типу π^- , K^-AB і авжеж великого класу інших систем, цікавих й важливих для сучасної екзотичної молекулярної спектроскопії, піонної хімії тощо.

4. Проведені обчислення дипольних моментів (в D), часу життя (τ , c) в основному коливальному стані для групи гетероядерних лужних молекул, зокрема, NaK, NaRb, NaCs, KRb, KCs, RbCs, і порівняння їх результатів з прецизійним

експериментом демонструє ефективність теорії і підтверджує величезне значення коректного урахування ефектів поляризаційної взаємодії електронів через поляризуємий остов, їх взаємного екранування та інших.

5. В рамках нової теорії виконаний розрахунок спектра гамма випромінювання і поглинання ядра ^{127}I ($E_{\gamma}^{(0)}=203 \text{ keV}$) в молекулі H^{127}I і обчислені ймовірності коливально- обертально- γ -ядерних переходів, які виявилися в середньому на 10% більшими (і, мабуть, більш точнішими) порівняно з оцінками Летохова-Міногіна в межах гармонічного наближення.

6. Вперше з використанням розв'язків рівняння Шредінгера з узагальненим модельним потенціалом типу Simons-Parr-Finlan проведені розрахунки спектру гамма випромінювання і поглинання важких ядер в двоатомних молекулах H^{79}Br (енергія гамма- переходу в ядрі ^{79}Br $E_{\gamma}^{(0)}=217 \text{ keV}$), $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$, (енергія гамма- переходу в ядрі ^{133}Cs $E_{\gamma}^{(0)}=81 \text{ keV}$).

7. Виконана чисельна оцінка величини ймовірності прямого електрон-гамма-ядерного переходу з основного стану (енергія гамма-переходу ядра ^{133}Cs $E_{\gamma}^{(0)}=81 \text{ keV}$) в спектрі двоатомної молекули $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ ($R_0=4.39\text{A}$, $D_e=1.25D$), яка оказалась дуже малою; передбачене потужне посилення ефекту у випадку рідбергівських двоатомних лужних молекул (з можливим n аж до 65), де відповідна ймовірність електрон-гамма- ядерних переходів може збільшитися, як мінімум, на 3-5 порядків, відкриваючи можливості нової кооперативної γ -ядерної спектроскопії рідбергівських молекул; при цьому треба мати на увазі, що канал розпаду Szilard-Chalmers найімовірніше буде основним, тому потрібен пошук «вигідного» кандидата-молекули із потрібним співвідношенням між ймовірностями різних каналів розпаду системи.

ВИСНОВКИ

Розвинені в роботі нові моделі і методи розрахунку енергетичних та спектроскопічних характеристик двоатомних молекул, молекулярних констант, параметрів кооперативних гамма-ядерних переходів і отримані на їх основі для низки гомо-та гетероядерних молекул лужних та інших атомів спектральні дані вирішують нову наукову проблему: теоретична спектроскопія електрон-коливально-обертальних станів двоатомних молекул з урахуванням обмінно-кореляційних та кооперативних електрон-гамма-ядерних ефектів.

Основні результати роботи полягають у наступному:

1. Розвинутий новий підхід до обчислення енергетичних та спектроскопічних характеристик двоатомних молекул (потенційних кривих енергії, молекулярних констант, дипольних моментів тощо), який базується на новій версії формально точної ТЗ типу Релея-Шредінгера із затравочним неемпіричним модельним потенціалом нульового наближення та ефективним урахуванням обмінно-кореляційних ефектів, зокрема, поляризаційної взаємодії зовнішніх квазічастинок через поляризований остов, їх взаємного екранування тощо як ефектів другого та вищих порядків ТЗ.
2. Запропонована нова гібридна схема конструювання міжатомного потенціалу двоатомної системи на основі потенціалів типу Morse, Simons-Parr-Finlan, яка значно краще існуючих спроможна описати потенційні криві енергії і відповідний набір молекулярних констант двоатомних систем.
3. Тестові обчислення на основі нового методу низки енергетичних та спектральних характеристик, зокрема, енергій дисоціації, спектру збудження, молекулярних констант тощо для збуджених станів $n^1\Sigma_g^+$ ($n=4-8$) димеру Na_2 , $1^1\Sigma_g^+$, $(1)^1\Pi_u$ станів димеру рубідію продемонстрували достатньо високу ефективність та прецизійність теорії, а також принципову важливість акуратного урахування складних багаточастинкових обмінно-кореляційних ефектів при обчисленні енергетичних та спектральних параметрів.

5. Представлені дані (частина даних з досить високою точністю отримана вперше) обчислень потенціальних кривих енергії, набору молекулярних констант ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e , $\omega_e z_e$, α_e , γ_e , дипольних моментів, часу життя в основному та збуджених станах, зокрема, для $^1\Sigma_g^+$, $(1)^1\Pi_u(B)$, $(2)^1\Sigma_g^+(1)$, $(2)^1\Pi_u(C)$ станів димерів Rb_2 , Cs_2 гетероядерних молекул лужних атомів NaK, NaRb, NaCs, KRb, KCs, RbCs, результати яких знаходяться у достатньо добром узгодженні як із наявними експериментальними даними, так й результатами прецизійних розрахунків на основі найбільш потужних сучасних квантових методів, зокрема, на основі методу coupled cluster-CCSDT, релятивістського методу валентних зв'язків (RCI-VB) з конфігураційною взаємодією; показано, що найбільш принциповим моментом теорії є акуратне урахування ефектів поляризаційної взаємодії електронів через поляризуємий остов, а також взаємне екранування цих квазі-частинок.

6. Розроблені основи нової схеми опису характеристик коливальних переходів молекулярних систем на основі чисельного рішення рівняння Шредінгера (Клейна-Гордона-Фока) з реалістичним молекулярним потенціалом Simons-Parr-Finlan і в якості апробації обчислені частоти (енергії) коливальних переходів для $3^3\Sigma_g^+$ стану Cs_2 , які краще узгоджуються з точними значеннями частот й лежать значно ближче до останніх, ніж значення, отримані при використанні навіть покращеного напівемпіричного Rosen-Morse потенціалу; представлена схема має широкі перспективи для обчислення набору енергетичних, радіаційних та спектральних параметрів так званих піон-атомно-молекулярних систем типу π^- , K^-AB та інших, важливих для сучасної екзотичної молекулярної спектроскопії тощо.

7. Розвинуто нова схема обчислення характеристик кооперативних електрон-γ-ядерних переходів у спектрах молекулярних систем, обумовлених зміною в загальному випадку електрон-коливально-обертальних станів молекули при випромінюванні (поглинанні) гамма-кванта ядром, яка узагальнює відому модель модель Летохова-Міногіна із використанням гармонічного наближення; прове-

дені обчислення спектру гамма випромінювання і поглинання ядра ^{127}I ($E_{\gamma}^{(0)}=203 \text{ keV}$) в молекулі H^{127}I показали, що відповідні значення ймовірностей коливально- обертально- γ -ядерних переходів в середньому виявляються на 10% більшими (і, мабуть, більш точнішими) порівняно з оцінками в межах гармонічного наближення.

8. Вперше з використанням розв'язків рівняння Шредінгера з узагальненим модельним потенціалом типу Simons-Parr-Finlan передбачені характеристики спектру гамма випромінювання і поглинання важких ядер (ймовірності коливально-обертально-гамма-ядерних переходів) в молекулах H^{79}Br (енергія гамма-переходу в ядрі ^{79}Br $E_{\gamma}^{(0)}=217 \text{ keV}$), $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$, (енергія гамма-переходу в ядрі ^{133}Cs $E_{\gamma}^{(0)}=81 \text{ keV}$); показано, що ймовірність прямого електрон-гамма-ядерного переходу (^{133}Cs ; $E_{\gamma}^{(0)}=E_{\gamma}^{(0)}=81 \text{ keV}$) в спектрі $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ ($R_0=4.39\text{A}$, $D_e=1.25D$) є надто малою, але із врахуванням сучасного прогресу в дослідженнях бозе-конденсату рідбергівських лужних атомів (квазімолекул) передбачене потужне посилення ефекту у випадку рідбергівських систем (з n аж до 65), де відповідна ймовірність кооперативних переходів може збільшитися на декілька порядків, можливо приближуючись до ймовірності каналу розпаду Szilard-Chalmers та інших, і відкриваючи можливості нової кооперативної γ -ядерної спектроскопії рідбергівських молекул.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Wilson W., Handbook on Molecular Physics and Quantum Chemistry/Wilson W. - Chichester: Wiley, 2003.-680P.
2. Durand Ph., Ab initio methods of Quantum Chemistry/ Durand Ph., Malrieu J.P., Lawley K.P., Chichester B. et al. -N.Y.: Academic Press, 2004.-550p.
3. Simons G., Quantum Chemistry/ Simons G., Parr R.G. -N.Y.: Academic Press-2016.-480P.
4. Bartlett R.J., Coupled-cluster theory in quantum chemistry/Bartlett R.J., Musiał M.N. //Rev. Mod. Phys.-2007.-Vol.79.-P.291-328.
5. Глушков А.В., Релятивистская квантовая теория. Квантовая механика атомных систем/Глушков А.В. - Одесса: Астропринт, 2008.- 900С.
6. Венер М. В., Строение молекул и основы квантовой химии/Венер М. В.- М.: МГПИ.-2009.-192С.
7. Aumar F., Photonic, Electronic, Atomic Collisions/Aumar F., Winter H. - Singapore: World Sci.-1997. - 630P.
8. Turner D., Molecular Photoelectron Spectroscopy/Turner D., Baker C., Baker A., Brunrile C.-New York: Wiley.- 1997.-540P.
9. Haberland H., Excited states in Chem.Phys/ H. Haberland, Y.T. Lee, P.E. Siska//V.2. Ed.J.W. Mc Gowan, Adv.Chem.Phys.-2011.-P.457-478.
10. Le Roy R.J., Determining equilibrium structures and potential energy functions for diatomic molecules./ Le Roy R.J.// In: Equilibrium structures of molecules, Eds. Demaison J., Csaszar A.G., eds. (London, Taylor & Francis).-2011.-Ch.6.
11. Glushkov A.V., Electron- β -Nuclear Spectroscopy of Atoms and Molecules and Chemical Environment Effect on the β -Decay parameters/Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Lovett L.//Advances in the Theory of Atoms, Molecular Systems and Condensed Matter (Berlin, Springer).-2009.-Vol.19.-P.301-328.
12. Glushkov A.V., Relativistic theory of cooperative muon-gamma-nuclear processes: Negative muon capture and metastable nucleus discharge/ Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Svinarenko A.A.// Advances in the Theory of Quan-

- tum Systems in Chemistry and Physics. Series: Frontiers in Theoretical Physics and Chemistry, Eds. P.Hoggan, E.Brandas, G. Delgado-Barrio, P.Piecuch (Berlin, Springer).-2011.-Vol.22.-P.51-70.
13. Khetselius O.Yu., Relativistic energy approach to cooperative electron-gamma-nuclear processes: NEET Effect/Khetselius O.Yu. // Quantum Systems in Chemistry and Physics: Progress in Methods and Applications. Series: Frontiers in Theoretical Physics and Chemistry, Eds. K.Nishikawa, J. Maruani, E.Brandas, G. Delgado-Barrio, P.Piecuch (Springer).-2012-Vol.26.-P.217-230.
 14. Велихов Е.П., Импульсные СО₂-лазеры и их применение для разделения изотопов/Велихов Е.П., Баранов В.Ю., Летохов В.С., Рябов Е.А., Старостин А.Н. - М.: Наука, 1983.-380С.;
 15. Letokhov V.S., On possibility of isotopes separation by methods of resonant photoionization of atoms and photodissociation of molecules by laser radiation/Letokhov V.S.//Preprint of Physical Institute of USSR Academy of Sciences (FIAN, Moscow).-1969.-N1-69.-P.1-72;
 16. Letokhov V.S., Laser separation of heavy lanthanides and actinides isotopes: Autoionization resonances and decay in electric field/Letokhov V.S., Ivanov, L.N., Glushkov, A.V. // Preprint of Institute for Spectroscopy of the USSR Academy of Sciences (Troitsk).-1992.-AS-N5.-P.1-18.
 17. Глушков А.В., Оптимальные лазерные методы разделения изотопов и ядерных изомеров (физика процессов) /Глушков А.В.-Одесса: Астропринт.-2013.-350С.
 18. Гольданский В.И.,О воздействии лазерным излучением на процессы распада ядер/Гольданский В.И., Летохов В.С.// ЖЭТФ.-1974.-Т.67.-С.513-516.
 19. Baldwin G.G., Approaches to development of gamma ray lasers/Baldwin G.G., Salem J.C., Goldansky V.I.// Rev.Mod.Phys.-1981.-Vol.53,N4.-P.687-742;
 20. Летохов В.С., Применение лазеров в ядерно-физических исследованиях / Летохов В.С.// Применение лазеров в атомной, ядерной и молекулярной физике. Ред. Прохоров А.М., Летохов В.С.-М.: Наука,1979.-С.413-426;

21. Advances in Quantum Chemistry: Current Trends, Eds. J. Sabin, E. Brandas, Wiley.-2011.-228P.; Handbook of Nuclear Chemistry, Eds.. A.Vértes, S.Nagy, Z.Klencsár, R.G.Lovas, F.Rösch.- Springer.-2010.
22. Летохов В.С., Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах/Летохов В.С.-М.:Наука,1983.-408С.; Laser Spektroskopie.-Berlin: Verlag.- 1977.-320P.
23. Glushkov A.V, Nuclear quantum optics / Glushkov A.V., Ivanov L.N., Letokhov V.S.// Preprint of Inst. of Spectroscopy, USSR Acad. Sci. (ISAN).-1991-AS4-P.1-16;
24. Ivanov L.N., Spectrum of electron-nuclear gamma transitions of a nucleus in an atom /Ivanov L.N., Letokhov V.S.// JETP.-1975.-Vol.68.-P.1748-1760.
25. Letokhov V.S., Spectrum of gamma transitions of a nucleus in a diatomic molecule / Letokhov V.S., Minogin V.G.// JETP.-1976.-Vol.70.-P.794-804
26. Letokhov V., Spectrum of gamma transitions of a nucleus in symmetric polyatomic molecule / Letokhov V.S., Minogin V.// JETP.-1975.-Vol.69.-P.1569-1581.
27. Letokhov V.S., On possibility of isotopes separation by methods of resonant photoionization of atoms and photodissociation of molecules by laser radiation/Letokhov V.S.//Preprint of Physical Institute of USSR Academy of Sciences (FIAN, Moscow).-1969.-N1-69.-P.1-72;
28. Letokhov V.S., Laser separation of heavy lanthanides and actinides isotopes: Autoionization resonances and decay in electric field/Letokhov V.S., Ivanov, L.N., Glushkov, A.V.// Preprint of Institute for Spectroscopy of the USSR Academy of Sciences (Troitsk).-1991.-AS-N5.-P.1-18.
29. Ivanov L.N., Spectroscopy of autoionization resonances in heavy elements atoms/ Ivanov L.N., Letokhov V.S.//Com.Mod.Phys.D:At.Mol.Phys.-1985-Vol.4-P.169-184
30. Беков Г.И., Лазерная спектроскопия узких двукратно возбужденных автоионизационных состояний атома иттербия/Г.И. Беков, Е. Видолова-

- Ангелова, Л.Н. Иванов, В.С. Летохов, В. Мишин// ЖЭТФ.- 1981.- Т.80, N3.-С.866-878.
31. Видолова-Ангелова Е.П., Природа узких и аномально узких резонансов в атомах редкоземельных элементов и их отрицательных ионах/Видолова-Ангелова Е.П., Иванов Л.Н., Иванова Е.П., Летохов В.С.//Изв.АН СССР. Сер.Физ.-1981.-Т.45,N12.-С.2300-2304.
 32. Glushkov A.V., Optics and spectroscopy of cooperative laser-electron nuclear processes in atomic and molecular systems - New trend in quantum optics/ Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Malinovskaya S.V. // Europ.Phys.Journ. - 2008.-Vol.160.-P.195-204.
 33. Glushkov A.V., Spectroscopy of cooperative laser-electron nuclear effects in multiatomic molecules/Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Malinovskaya S.V.// Molec. Physics (UK).-2008.-Vol.106.-N9-10.-P.1257-1260. (May 2008)
 34. Glushkov A.V., New laser-electron nuclear effects in the nuclear γ transition spectra in atomic and molecular systems/ Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Malinovskaya S.V.// Frontiers in Quantum Systems in Chemistry and Physics; Series: Progress in Theoretical Chemistry and Physics; Eds. Wilson, S.; Grout, P.J.; Maruani, J.; Delgado-Barrio, G.; Piecuch, P. (Berlin, Springer), 2008.- Vol.18.-P.523-540.
 35. Glushkov A.V., New optimal schemes of the laser photo ionization technologies for cleaning the semiconductor materials and preparing the films of pure composition at atomic level/Glushkov A.V., Lepikh Ya.I., Ambrosov S.V., Khetselius O.Yu.//Ukrainian Journ.Phys.-2008.-Vol.53, N10.-P.1017-1020
 36. Glushkov A.V., Electrodynamical and quantum - chemical approaches to modelling the electrochemical and catalytic processes on metals, metal alloys and semiconductors/ Glushkov A.V., Lepikh Ya.I., Fedchuk A.P., Loboda A.V., Lovett L., Svinarenko A.A.//Int. Journ. of Quantum Chemistry.-2009.- Vol.109,N14.-P.

37. Botham C., Relativistic effects in atoms and molecules/Botham C., Martensson A.M., Sanders P.G.-Vancouver: Elseiver,1981.- 545p.
38. Слэтер Дж., Методы самосогласованного поля в теории атомов, молекул и твердых тел/ Слэтер Дж.-М.:Мир, 1974.-780С.
39. Akcay H., An algebraic method for the analytical solutions of the Klein–Gordon equation for any angular momentum for some diatomic potentials/Akcay H., Ramazan Sever R.// Phys. Scr. -2014.-Vol.89.-P. 015003 (6pp).
40. Хьюбер К.-П., Константы двухатомных молекул/Хьюбер . К.-П., Герцберг Г.- Москва: Мир.-1984.-Т.1.-380С; Хьюбер К.-П., Константы двухатомных молекул/Хьюбер . К.-П., Герцберг Г.- Москва: Мир.-1984.-Т.2.-370С.
41. Глушков А.В., Теория кооперативных квантовых эффектов в атомах в сильном электромагнитном поле/ Глушков А.В., Хецелиус О.Ю., Дубровская Ю.В., Терновский В.Б.– Одесса: Вид-во ТЕС, 2015.-405С.
42. Каплан И.Г., Межмолекулярные взаимодействия/И.Г. Каплан, О.Б. Родинова//УФН.-1978.-Т.126.-С.403-448.
43. Батыгин В.В., Межатомные потенциалы, сдвиги линий СТ структуры и коэффициенты диффузии атомов рубидия и цезия в буферном гелии/ В.В. Батыгин, В.В. Никитин, М.Б. Горный, Б.М. Гуревич.// Журн. Техн. Физики.-1978.-Т.48.-С.1097-1105.
44. Buchachenko A.A., Calculation of the Van der Waals coefficients for interaction of rare-earth metal atoms with helium atoms /Buchachenko A.A., Szczesniak M.M., Chalasinski G.//J.Chem. Phys.-2006.-Vol.124.-P.114301.
45. Bodo E., Ultra-cold ion–atom collisions: near resonant charge exchange/Bodo E., Zhang P., Dalgarno A.//New Journal of Physics.-2008.-Vol. 10.-P.033024.
46. Jamieson M.J., A study of exchange interactions in alkali molecular ion dimers with application to charge transfer in cold Cs/Jamieson M.J., Dalgarno A., Aymar M., Tharmel J.// J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.-2009.-Vol.42.-P.095203.

47. Jamieson M.J., Variational calculation of the dynamic polarizabilities of rare-earth metal atoms/ Jamieson M.J., Drake G.W.F., Dalgarno A.//Phys.Rev. A.-1995.-Vol.51.-P.3358-3370.
48. Chi X., Dynamic polarizabilities of rare-earth-metal atoms and dispersion coefficients for their interaction with helium atoms/ Chi X., Dalgarno A., Groenenborn G.C.//Phys.Rev.A.-2007.-Vol.75.-P.032723.
49. Polischuk V.N., Quasimolecular terms for for ‘an inert gas atom-rare earth atom’ system/ Polischuk V.N.// Uzhgorod Univ. Sci. Yerald.-2000.-Vol.2.-P.276-279.
50. Glushkov A.V., Calculation of diatomic van der Waals systems: inert gas – halogen type inert gas ion in the ground state/ Glushkov A.V., Ambrosov S.V., Efimov V.A., Gopchenko E.D., Polischuk V.N. //Foundations of Physics Letters (Springer).-2002.-Vol.15,N1.-P.480-484.
51. Glushkov A.V., Calculation of the spectroscopic characteristics of biatomic van der Waals molecules and ions: Inert gas atom — halogen-type inert gas ion in the ground state/ A.V. Glushkov, A. F. Kivganov, V. N. Khokhlov, T. V. Buyadzhi, L. A. Vitavetskaya, V. P. Borovskaya and V. N. Polishchuk//Russian Phys. Journ.-1998.-Vol.41(3).-P.223–226.
52. Glushkov A.V., Calculation of diatomic van der Waals systems: inert gas-halogen type inert gas ion in the ground state/ A.V. Glushkov, V. A. Efimov, E. D. Gopchenko, S. V. Ambrosov, V. I. Polishchuk and I. M. Shpinareva// Journ.Struct.Chem.-1998.-39(6).-P.480 -486.
53. Glushkov A.V., Calculation of the spectroscopic characteristics of the dimers of alkali elements on the basis of a model perturbation theory/ A.V. Glushkov, V.Polishchuk, V. A. Efimov, A. N. Polevoi, A. F. Kivganov, V. N. Khokhlov, G. Borovskaya, S.Dan’kov// Journ. Appl.Spectr.-1998.-Vol.65 (3).-P.343–350.
54. Glushkov A.V. Theoretical study of multicharged ions spectra of F-, Ne-isoelectronic sequences/ Glushkov A.V., Ivanova E.P.// Journ. Quant. Spectr. Rad.Transfer. (USA).-1986.-Vol.36, N2.-P.127-145.

55. Coxon J.A., Improved direct potential fit analyses for the ground electronic states of the hydrogen halides: HF/DF/TF, HCl/DCI/TCl, HBr/DBr/TBr and HI/DI/TI/ Coxon J.A., Hajigeorgiou P.G.//J. Quant. Spectr. Rad.Transfer.-2015.-Vol.151.-P.133-154.
56. Li G., Reference spectroscopic data for hydrogen halides. Part I: construction and validation of the ro-vibrational dipole moment functions/ Li G., Gordon I.E., Le Roy R.J., Hajigeorgiou P.G., Coxon J.A., Bernath P.F. et al //J.Quant. Spectr.Rad.Transfer.-2013.-Vol.121.-P.78–90.
57. Li G., Reference spectroscopic data for hydrogen halides. Part II: The line lists./ Li G., Gordon I.E., Hajigeorgiou P.G., Coxon J.A., Rothman L.S.// J Quant Spectr. Radiat.Transfer.-2013.-Vol.130.-P.284–295.
58. Rothman L.S., The HITRAN2012 molecular spectroscopic database/ Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y., Barbe A., Benner D.C., Bernath P.F., et al// J Quant.Spectr.Rad.Transfer.-2013.-Vol.130.-P.4–50.
59. Coxon J.A., The ground $X^1\Sigma_g$ electronic state of the cesium dimer: application of a direct potential fitting procedure/ Coxon J.A., Hajigeorgiou PG.// J.Chem.Phys.-2010.-Vol.132.-P.094105.
60. Ghanmi C., Theoretical study of low-lying electronic states of LiRb⁺ molecular ion: Structure, spectroscopy, transition dipole moments / Ghanmi C., Farjallah M., Berriche H //Int. Journ. Quant. Chem.-2012.-Vol.112.- P. 2403–2410.
61. Le Roy RJ, A new potential function form incorporating extended long-range behaviour: application to ground-state Ca₂./ Le Roy RJ, Henderson RDE.// Mol Phys.-2007.-Vol.105.-P.663–677.
62. Le Roy R.J., Long-range damping functions improve the short-range behaviour of ‘MLR’ potential energy functions/ Le Roy R.J., Haugen C.C., Tao J., Li H.// Mol.Phys.-2011.-Vol.109.-P.435–446.
63. Allard O., Experimental study of the Ca₂ 1S₁ asymptote/ Allard O., Samuelis C., Pashov A., Knöckel H., Tiemann E.// Eur.Phys.J.D.-2003.-Vol.26.-P.155-164

64. Docenko O., Experimental studies of the NaRb ground-state potential up to the v'' -76 level/ Docenko O., Nikolayeva O., Tamanis M., Ferber R.// Phys.Rev.A.- 2002.-Vol.66.-P.052508.
65. Busevica L.,Fourier transform spectroscopy and direct potential fit of a shelf-like state: application to $E(4)^1\Sigma$ KCs/Busevica L., Klincare I., Nikolayeva O., Tama-nis M.,Ferber R., Meshkov V. etal //J.Chem.Phys.-2011.-Vol.134.-P. 104307.
66. Coxon J.A., The $B1\Sigma$ and $X1\Sigma$ electronic states of hydrogen fluoride: a direct potential fit analysis/ Coxon J.A., Hajigeorgiou P.G.// J.Phys.Chem.A.- 2006.Vol.110.-P.6261–6270.
67. Herman R.M., An effective Hamiltonian to treat adiabatic and nonadiabatic effects in the rotational and vibrational spectra of diatomic molecules/ Herman R.M., Ogilvie J.F. // Adv.Chem.Phys.-1998.-Vol.103.-P.187–215.
68. Coxon J.A., The radial Hamiltonians for the $X^1\Sigma$ and $B^1\Sigma$ states of HCl/ Coxon J.A., Hajigeorgiou P.G.//J.Mol.Spectr.-2000.-Vol.203.-P.49–64.
69. Coxon J.A., The ultraviolet spectrum of DF: rotational analysis of the $B1\Sigma$ – $X1\Sigma$ emission band system. / Coxon J.A., Hajigeorgiou P.G.//J.Mol.Spectr.- 1989.Vol.133.-P.45–60.
70. Coxon J.A., Application of an improved fitting procedure for diatomic internuclear potentials and Born–Oppenheimer breakdown functions: the $B1\Sigma$ - $X1\Sigma$ system of $H^{35}Cl$, $H^{37}Cl$ / Coxon J.A.//J.Mol.Spectr.-1989.-Vol.133.-P.96–115.
71. Guivan M.M., Population density of $B^2\Sigma_{1/2}$ state of mercury monobromide and monochloride in excimer radiation sources /Guivan M.M., Malinin A.N., Shimon L.L.//Uzhgorod Univ. Sci. Herald. Ser. Phys.-2000.-Vol.8,N2.-P.187-190.
72. Houfek K., Calculation of rate constants for dissociative attachment of low-energy electrons to hydrogen halides HCl, HBr, HI and deuterated analogs/ Houfek K., Cizek M., Horachek J.// Phys. Rev.A. -2002.-Vol.66.-P.062702

73. Singer K., Spectral broadening of excitation induced by ultralong-range interactions in a cold gas of Rydberg atoms/Singer K., Reetz-Lamour M., Amthor T., Marcassa L., Weidemuller M. //Phys. Rev. Lett. -2004.-Vol.93.-P.163001.
74. Laughlin C., Model potential method/ Laughlin C., Victor G.A. //Adv. Atom. Mol. Phys.-1988- Vol.25.- P.163-194.
75. Glushkov A.V., DC Strong-Field Stark-Effect: consistent quantum-mechanical approach/Glushkov A.V., Ivanov L.N.// J.Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.-1993.- Vol.26, N16.-P.L379-L386.
76. Ivanov L.N., Extrapolation of atomic ion energies by model potential method: Na-like spectra/ Ivanov L.N., Ivanova E.P.// Atom.Data Nucl .Data Tab.-1979.- Vol.24.-P.95-121.
77. Ivanova E.P., High order corrections in the Relativistic Perturbation Theory with the model Zeroth Approximation, Mg-like and Ne-like ions/ Ivanova E.P., Ivanov L.N., Glushkov A.V., Kramida A.E. //Phys.Scripta –1985.- Vol.32,N4.-P.512-524.
78. Хецелиус О.Ю., Квантовая структура электрослабого взаимодействия в тяжелых конечных ферми-системах/Хецелиус О.-Одесса: Астропринт, 2011.-450С
79. Clementi E., Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions. Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms, $Z < 54$ / Clementi E., Roetti C.//Atom. Data Nucl. Data Tabl.-1974.- Vol.14.-P.177-478.
80. Cade D., Hartree-Fock-Roothaan wave functions for diatomic molecules/ Cade D.E., Wahl A.L.// Atom.Data.Nucl.Data.Tabl.-1974.-Vol.13.-P.2339-2389.
81. Ivanov L.N., Single-centre calculation of the molecule H_2 / Ivanov L.N.// Opt.Spectr.-1976.-Vol.40.-P.431-435
82. Glushkov A.V., Radiation Decay of Atomic States: atomic residue and gauge non-invariant contributions/ Glushkov A.V., Ivanov L.N.//Phys. Lett.A.-1992.- Vol. 170(1).- P.33-38.

83. Kuznetsova A.A., Penning and stochastic collisional ionization of atoms in an external magnetic field: model potential scheme/ Kuznetsova A.A.// Photoelectronics (“Copernicus”).-2015.-Vol.24.-P.134-140.
84. Zeng S.L., Atomic collisions with screened Coulomb interactions: excitation and electron capture in $H^+ + H$ collisions/ Zeng S.L., Liu L., Wang J.G., Janev R.K.//J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.-2008.-Vol.41.-P.135202.
85. Wauters L., Study of the electron rearrangement induced by nuclear transmutation: A B-spline approach applied to the beta decay of ${}^6\text{He}$ / Wauters L., Vaeck N.//Phys. Rev. C.-1996.-Vol.53,N1.-P.497-500.
86. Glushkov A.V., Quantum calculation of cooperative muon-nuclear processes: discharge of metastable nuclei during μ^- capture/ Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Malinovskaya S., Dubrovskaya Y., Vitavetskaya L.// Recent Adv. in Theor. Phys. ad Systems (Berlin, Springer).-2006.-Vol.15.-P.301-324.
87. Glushkov A.V., Consistent quantum theory of the recoil induced excitation and ionization in atoms during capture of neutron/ Glushkov A.V., Malinovskaya S.V., Gurnitskaya E.P., Khetselius O.Yu.,Dubrovskaya Yu.V.// J.Phys.CS.-2006.- Vol.35.-P.425-430.
88. Quiney H., Relativistic Quantum Mechanics of Atoms and Molecules/ Quiney H.//New Trends in Quantum Systems in Chemistry and Physics, Series: Progress in Theoretical Chemistry and Physics (Berlin, Springer).-2002.-Vol.6.-P.135–173.
89. Scott N.S., 2DRMP: A suite of two-dimensional R-matrix propagation codes /Scott N.S., Scottb M.P., Burkeb P.G., Stitt T., Faro-Mazaa V., Denisd C., Maniopouloue A.//Computer Phys. Commun.-2009.-Vol.180.-P.2424–2449.
90. Ivanov L.N., PC atomic complex ‘Superatom-ISAN’: main possibilities and programs/Ivanov L.N., Ivanova E.P., Glushkov A.V., //e-Preprint of Institute for Spectroscopy of the USSR Academy of Sciences, ASN1.-1991.-96P.

91. Glushkov A.V., PC molecular complex 'Supermol-ISAN': MBPT program/ Glushkov A.V., Ivanov L.N. //e-Preprint of Institute for Spectroscopy of the USSR Academy of Sciences, ASN3.-1992.-75P.
92. Ambrosov S.V., PC complex 'Supermol-ISAN': Vibr-Rot. pgms// Ambrosov S.V., Ignatenko A.V., Kuznetsova A.A. , Polischuk V.N., Kvasikova A.S., Ponomarenko E.L.// Preprint of Dept. of Mathematics, OSENU.-Odessa.-NMat02.-2007.-38P; Polischuk V.N., PC complex 'Supermol-ISAN': Nonlinear least-squares fit program// Preprint OSENU.-2005.-16p.
93. Cowan D., Methods of atomic structure calculations/Cowan D.-N.Y.:Acad., 1974.-280P.; Cowan Code, adapted by A.Kramida.-Troitsk: ISAN, version 1993.
94. Glushkov A.V., PC Program Complex for calculation of electron-collision excitation cross-sections for plasma ions: SuperAtom – Block "Plasma Kinetics"/ Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Loboda A.V., Korchevsky D.A.// Preprint of Physics Institute of the I.Mechnikov Odessa National University.-Odessa.-N Ph-L-E1.-2005.-58P.
95. Glushkov A.V., Programs Complex "Superatom": Blocks SLS, Sturm/ Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Svinarenko A.A., Mischenko E.V., Polischuk V., Loboda A.// Preprint I.Mechnikov Odessa Nat. Univ. Inst.of Physics: Ph-L-7.-Odessa-2003.
96. Becke A. D., Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics../ Becke A. D.// J. of Chem. Phys.-2014.- Vol.140 .-P.18A301.
97. Reiher M., New Algorithms of Quantum Chemistry /Reiher M., Heß B.// Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, ed. by J.Grotendorst, John von Neumann Inst. for Computing, Julich, NIC Ser.-2000.-Vol 3.-P.479–505;
98. Gedasimov V.N., An effect of chemical environment on spectra of conversion electrons for E3-transitions of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ / Gedasimov V.N., Zelenkov A.G., Kula-

- kov V.M., Pchelin V.A., Sokolovskaya M.V., Soldatov A.A., Chistyakov L.V.// JETP.-1984.-Vol.94.-P.1169-1178;
99. Soldatov A.A., Relativistic X_α scattering waves method for molecular calculations/ Soldatov A.A.//Preprint of I.V.Kurchatov Institute for Atomic Energy.-1983.-NIAE-3916.
 100. Parpia F.A., Generalized relativistic structure package: GRASP/Parpia F.A., Froese-Fischer C., Grant I.//Comp.Phys.Communit.-1996.-Vol.94.-P.249-270.
 101. Barthelat J.C., CIPSI algorithm of the standard chain of programs / Barthelat J.C., Durand Ph.- Lab. de Physique Quantique de Toulouse, France.-1975.
 102. Jensen H., DIRAC Code, a relativistic ab initio electronic structure program/ Jensen H., Saue T., Visscher L. with contr. by Bakken V., Eliav E., Enevoldsen T., Fleig T., Fossgaard O., Helgaker T., Laerdahl J., Larsen C., Norman P., Olsen J., Pernpointner M., Pedersen J., Ruud K., Salek P., van Stralen J., Thyssen J., Visser O., Winther T.//Release PC Program Code DIRAC 04.0.-2004; DIRAC 05.0.-2009; (<http://dirac.chem.sdu.dk>).
 103. Bell K.L., BERTHA: 4-Component Relativistic Molecular Quantum Mechanics/ Bell K.L., Berrington K., Crothers D., Hibbert A., Taylor K.T.// Supercomputing, Collision Processes, and Application, Series: Physics of Atoms and Molecules (Berlin, Springer).-2002.-P.213–224.
 104. Shavitt I., Bartlett R.J., Many-Body Methods in Chemistry and Physics: MBPT and Coupled-Cluster Theory/ Shavitt I., Bartlett R.J.-Cambridge University Press.-2009..
 105. Andersson K., MOLCAS, Version 4 / Andersson K., Blomberg M. R. A., Fulcher M. P. et al.-Lund University, Sweden.-1997.
 106. Møller, Ch.,Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems/ Møller, Ch.; Plesset, M.S.// Phys. Rev.-1934.-Vol.46.-P. 618–622; Murray Ch.; Davidson E. R., Perturbation theory for open shell systems/ //Chem. Phys.Lett.- 1991-Vol.187.-P.4511–454.

107. Glushkov A.V., Numerical methods in Quantum Geometry and Chaos theory, Part 1: Theory of many-body systems/ Glushkov A.V., Kruglyak Yu.A., Khetselius O.Yu., Buyadzhi V.V.- Odessa: OSENU, 2015.-164P.
108. Glushkov A.V., Numerical methods in Quantum Geometry and Chaos theory, Part 2: New methods and algorithms/ Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Buyadzhi V.V., Serga I.N.- Odessa: OSENU, 2015.- 130P.
109. Malinovskaya S.V., Optimized perturbation theory scheme for calculating the interatomic potentials and hyperfine lines shift for heavy atoms in the buffer inert gas/ Malinovskaya S.V., Glushkov A.V., Svinarenko A.A., Khetselius O.Yu., Mischenko E.V., Florko T.A.// Internat. Journal of Quantum Chemistry (Wiley, USA).-2009.-Vol.109,N14.-P.3325-3329.
110. Svinarenko A.A., Quantum measure of frequency and sensing the collisional shift of the ytterbium hyperfine lines in medium of helium gas/ Svinarenko A.A., Mischenko E.V., Loboda A.V., Dubrovskaya Yu.V.// Sensors Electronics and Microsystems Technologies.-2009.-N1.-P.25-29.
111. Rose J., Equations of motion method including renormalization and double excited mixing: Random phase approximation /Rose J., Shibua T., McKoy V.// J.Chem.Phys.-1973.-Vol.58.-P.500-507.
112. Абраменков А.В., Полуэмпирический расчет энергетических свойств атомов и двухатомных молекул на основе теории возмущений/ Абраменков А.В.// Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук.-М.:МГУ, 1975.-18С.
113. N. Geum, Interaction potentials of LiH, NaH, KH, RbH, and CsH/ N. Geum, G.-H. Jeung, A. Derevianko, R. Cote, A. Dalgarno//J.Chem.Phys.-2201.-Vol.115.-P.5984-5988.
114. Radtsig A.A., Handbook of atomic and molecular physics,/ Radtsig A.A., Smirnov B.M.- М .: Energoatomisdat, 1986.- 240P.
115. Каплан И.Г., Межмолекулярные взаимодействия/ И.Г. Каплан, О.Б. Родимова//УФН.-1978.-Т.126.-С.403-448.
116. Никитин Е.Е., Полуэмпирические методы расчета потенциалов взаимодействия атомов. Итоги науки и техники. Сер. Строение молекул и

- химическая связь/ Е.Е. Никитин, С.Я.Уманский.- М.: ВИНТИ, 1980.- N4.- 220С.
117. Девдариани А.Л., Химия плазмы. /Под ред. Б.М. Смирнова А.Л. Девдариани, А.Л. Загребин//-1989. -Вып.15.-С.44-93.
 118. Deloff A., Fundamentals in Hadronic Atom Theory/ Deloff A. - Singapore: World Sci., 2003.-352Р.
 119. Каплан И., Теория межмолекулярных взаимодействий/ И. Каплан .-М.: Наука, 1987.-380С.
 120. Miller K.J., Energy levels and potential energy curves for H₂, N₂ and O₂ with an independent particle model/ Miller K.J., Green A.E.S./ Miller K.J.// J.Chem.Phys.-1974.-Vol.60.-P.2617-2624.
 121. Батыгин В.В., Межатомные потенциалы, сдвиги линий СТ структуры и коэффициенты диффузии атомов рубидия и цезия в буферном гелии/В.В. Батыгин, М.Б. Горный, Б.М.Гуревич.// Журн. Техн. Физики.-1978.-Т.48.- С.1097-1105.
 122. Батыгин В.В., Столкновительный сдвиг и адиабатическое уширение линий сверхтонкого перехода в основном состоянии туллия в атмосфере буферных гелия, криптона, ксенона/ В.В. Батыгин, И.М.Соколов, //Опт. Спектр.-1983-Т.55.-С.30-35.
 123. Куприянов Д., Квазимолекулярные термы системы: атом редкоземельного элемента- атом инертного газа/Д. Куприянов, И. Соколов, //Хим.Физика-1986.-Т.5.-С.1160-1166.
 124. Aubert M., Prolate-spheroidal orbitals for homonuclear and heteronuclear diatomic molecules/ Aubert M., Bessis M., Bessis G.//Phys.Rev.A.-1974.- Vol.10,N1.-P.51-60; 61-70.
 125. Bellomonte L., Alkali molecular ion energies in a model potential treatment/ Bellomonte L.,Cavaliere P.,Ferrante G.//J.Chem.Phys.-1974.-Vol.61.-P.3225-3232.

126. Немухин А.В., Двухцентровый модельный потенциал в расчетах электронных термов Li_2^+ / А.В. Немухин, Н.Ф. Степанов, //Вестник МГУ.Сер.Хим.-Т.18.-С.282-286.
127. Гущина Н.А., Расчет электронных корреляционных диаграмм и экранирование орбиталей двухатомных квазимолекул, образующихся при столкновениях / Н.А. Гущина, В.К. Никулин. //Деп. ВИНТИ, ФТИ им. А.Иоффе.-1975.-п.801-76; Расчет электронных корреляционных диаграмм и экранирование орбиталей квазимолекул, образующихся при столкновениях. Программа расчета энергий квазимолекул// Деп. ВИНТИ, ФТИ им. А.Иоффе. -1976.-п.126-77;
128. Simons G., New alternative to the Dunham potential for diatomic molecules/ Simons G., Parr R.G., Finlan J.M.//J.Chem.Phys.-1973.-Vol.59.-P.3229-3242.
129. Dan Li, Feng Xie, Li Li Observation of the Cs_2 state by infrared–infrared double resonance/ Dan Li, Feng Xie, Li Li //Chem. Phys. Lett.-2008.-Vol. 458.-P.267-271.
130. Tao Chen, Solutions of the Klein-Gordon equation with the improved Rosen-Morse potential energy model/ Tao Chen, Shu-Rong Lin, and Chun-Sheng Jia//Eur.Phys.J.Plus.-2013.-Vol.128.-P.69-76.
131. Глушков А.В., Новый подход к построению модельного потенциала для валентных электронов/ Глушков А.В., Малиновская С.В.// Журн. Физ. химии.- 1988.-Т.62,N1.-С.100-104.
132. Glushkov A.V., True effective molecular valence hamiltonian in a logical semiempirical theory/ Glushkov A.V. //Journ.Struct.Chem.-1988.-Vol.29(4).-P.495–501.
133. Глушков А.В., Потенциальные кривые и уровни энергии молекулы O_2 в квазичастичной модели двухатомных молекул /Глушков А.В., Кругляк Ю.А // В кн.: Фото-физика и фотохимия молекулярного кислорода.- Караганда, 1986.-С.58-60.
134. Глушков А.В., Новый метод определения потенциалов ионизации молекул/ Глушков А.В.// Журн. прикл. спектр.-1988.-Т.49,N5.-С.840-842.

135. Глушков А.В., Спектроскопические факторы двухатомных молекул/
Глушков А.В.// Опт. Спектр.-1989.-Т.66, N6.-С.1298-1301
136. Glushkov A.V., A consistent approach to construction of the model valence electron hamiltonian: M_2 , $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ / Glushkov A.V.//J.Struct.Chem.-1994.-Vol.34, (5).-P. 651–658.
137. Glushkov A.V., Calculation of alkaline metal dimers in terms of model perturbation theory/ A.V. Glushkov, A. V. Malinovskii, V. A. Efimov, A. F. Kivganov, V. N. Khokhlov, L. A. Vitavetskaya, G. A. Borovskaya// Journ. Struct. Chem.-1998.-Vol.39(2).-P. 179–185.
138. Glushkov A.V., New non-empirical approach to constructing the valence electron pseudopotential/ Glushkov A.V. // J. Struct. Chem.-1989.-Vol.30 (6).-P. 871–874.
139. Glushkov A.V., Perturbation theory with a model zeroth approximation for molecules: A new form of polarization potential/ Glushkov A.V., Dudnik N.N.//J. Struct. Chem.-1989.-Vol.30 (1).-P.141–144.
140. Glushkov A.V., Perturbation theory with model zero-order approximation for Li_2 molecules/ Glushkov A.V., Dudnik N.N., Malinovskaya S.V. //J. Struct. Chem.-1988.-Vol.29(1).-P.147–149.
141. Glushkov A.V., Relativistic multiconfiguration time-dependent self-consistent-field theory for molecules/ Glushkov A.V. //Soviet Phys.Journ.-1991.-Vol.34(10).-P.871–876.
142. Aguilar J., Variable screening model for diatomic molecules/ Aguilar J., Nakamura H.// Chem. Phys.-1976.-Vol32,N1.-P.115-122.
143. Комаров И.В., Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции/
И.В.Комаров, Л.И.Пономарев, С.Ю.Славянов.- М.: Наука, 1976.-340С.
144. Masnou F., Model potential calculations of the molecular system Na-Ne/ Masnou F., Philips N., Valiron P.//Phys.Chem.Lett.-1978.-Vol.41,N3.-P.395-398.
145. Masnow-Seeuws F., Two-electron calculations for intermediate Rydberg states Na_2 : quantum defects/ Masnow-Seeuws F., Henriet A.//J.Phys.B.At.Mol.Phys.-1988-Vol.21- P.L338-346

146. Luh W.-T., Direct excitation studies of the diffuse bands of alkali metal dimers/ Luh W.-T., Bahns J.T.//J.Chem.Phys.-1988.-Vol.88, N4.-P.2235-2244.
147. Aymar M., Calculation of accurate permanent dipole moments of the lowest $\Sigma+1,3\Sigma+1,3$ states of heteronuclear alkali dimers using extended basis sets/Aymar M., Dulieu O.//J. Chem. Phys.-2005.-Vol.122.-P.204302
148. Derevianko A., Babb J., Dalgarno A., High-precision calculations of van der Waals coefficients for heteronuclear alkali-metal dimers/ Derevianko A., Babb J., Dalgarno A. //Phys.Rev.A.-2001.-Vol.63.-P.052704; Fedorov A., Accurate potential energy, dipole moment curves, and lifetimes of vibrational states of heteronuclear alkali dimers/ Fedorov A., Derevianko A., Varganov S.//Communication.-2016.-38P.
149. Kotochigova S., Ab initio relativistic calculation of the RbCs molecule (the relativistic configuration-interaction valence-bond method)/ Kotochigova S., Tiesinga E.//J. Chem. Phys.-2005.-Vol.123.-P.174304.
150. Kotochigova S., Ab initio calculation of the KRb dipole moments / Kotochigova S., Julianne P.S., , Tiesinga E., //Phys. Rev. A.-2003.-Vol.68.-P.022501.
151. Frauss M., Effective core potentials and accurate energy curves for Cs_2 and other alkali diatomics/Frauss M., Stevens W.J.//J.Chem.Phys.-1990-Vol.93.-P.4236-4242.
152. Smirnov A.D., Calculation of radiative parameters for electron transition $B1\Pi-X1\Sigma^+$ in molecule of KRb/ Smirnov A.D. //Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.- 2015.-N6.-P.52-62.
153. Smirnov A.D., Calculation of spectroscopic constants for the electronic states $(2)1\Sigma^+ g$, $(1)1\Pi_u(B)$, $(1)1\Pi_g$, $(2)1\Pi_u(C)$ of the rubidium dimer/ Smirnov A.D.//Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.- 2010.-N4.-P.60-72.
154. Смирнов А.Д., Расчет спектроскопических постоянных для основных электронных состояний молекул KRb и RbCs / Смирнов А.Д.// Журн. структ. химии. 2003. Т. 44. № 5. С. 46–50.
155. Смирнов А.Д., Расчет спектроскопических постоянных для основных

- электронных состояний молекул CsK, CsLi и RbLi / Смирнов А.Д.// Журн. структ. химии. 2007. Т. 48. № 1. С. 15–20.
156. Jeung G., Theoretical study of the lowest states of CsH and Cs₂/ Jeung G., Spiegelmann F., Daudey J.P., Malrieu J.P., //J. Phys. B: At. Mol. Phys.-1983.-Vol.16.-P.2659-2668.
 157. Ravaine B., Marked influence of the nature of the chemical bond on CP-violating signature in molecular ions HBr⁺ and HI⁺/ Ravaine B., Porsev S.G., Derevianko A.//Phys. Rev. Lett.-2005.-Vol.94.-P.013001
 158. Flambaum V.V., Enhanced effect of temporal variation of the fine structure constant in diatomic molecules/ Flambaum V.V.//arXiv:physics/0601034v3 [physics.atom-ph] 10 Feb 2006.
 159. Chubukov D.V., Effects of parity nonconservation in molecule of oxygen/ Chubukov D.V., Skripnikov L.V., Andreev O.Yu., Labzowsky L.N., Plunien G./ Chubukov D.V., Skripnikov L.V., Andreev O.Yu., Labzowsky L.N., Plunien G.//J.Phys.B.: Atom.Mol.Opt.Phys.-2016 (in print).
 160. Fellows C.E., The RbCs X¹Σ⁺ Ground Electronic State: New Spectroscopic Study/ Fellows C.E., Gutterres R.F., Campos A.P.C., Vergès J., Amiot C. //J. Mol.Spect.-199.-Vol.197(1).-P.19-27.
 161. Глушков А.В., Универсальный квазичастичный энергетический функционал в теории функционала плотности для релятивистского атома/А. В. Глушков// Опт.Спектр.-1989.-Т.66.-С.31-38.
 162. Глушков А.В., Приближенный квазичастичный функционал в теории функционала плотности/Глушков А.В.//Укр.Физ.журн.-1989.-Т34.-С.1422-1425.
 163. Glushkov A.V., Correction for exchange and correlation effects in multielectron system theory/ Glushkov A.V.// Journ.Struct.Chem.-1990.-Vol.31(4).-P.529–532.
 164. Glushkov A.V., Effective optimized energy functional in molecular theory/ Glushkov A.V., //Journ.Struct.Chem.-1990.-Vol.31(1).-P.8–12.

165. Глушков А.В., Расчет квазимолекулярных термов системы “атом щелочного элемента - атом ртути/ А. В. Глушков// Журн. Физ.химии.-1992.-Т.66,№.6.-С.1516-1524.
166. Глушков А.В., Спектроскопия азота: эффективный учет поляризационных эффектов в расчетах вероятностей и энергий переходов в спектре N_2 / А. В. Глушков // Оптика атмосферы. -1992.-Т.5,№5.-С.457-463.
167. Khetselius O.Yu., Sensing hyperfine-structure parameters, scalar-pseudoscalar interaction constant and parity non- conservation effect in some isotopes: new approach/ Khetselius O.Yu., Lopatkin Yu.M., Dubrovskaya Yu.V., Svinarenko A.A.// Sensor Electronics and Microsyst. Techn.-2010.-N2.-P.5-10.
168. Kohn W., Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas/ Kohn W., Sham S.//Phys. Rev.A.-1965.-Vol.137.-P.1697-1710.
169. Gidopoulos N.I., Fundamentals of Electron Density, Density Matrix and Density Functional Theory in Atoms, Molecules, Solid State. Ser.: Progress in Theoretical Chemistry and Physics/ Gidopoulos N.I.; Wilson, S. (Eds.).-2004.-Vol.14.-P.1-244.
170. Zangwill A., Density-functional approach to local field effects in finite systems.Photoabsorption in rare gases/ Zangwill A., Soven P.//Phys.Rev.A.-1980.-Vol.21.-P.1561-1572.
171. Lagowski J.B., Analysis of local and gradient- correction correlation energy functionals using electron removal energies/ Lagowski J.B., Vosko S.H. // J. Phys.B: At. Mol. Opt. Phys.-1988.-Vol.21, N1-P.203-208.
172. Kobayashi K., Bond-energy calculations of Cu, Ag, CuAg with generalized gradient approximation/ Kobayashi K., Kurita N., Kumahora H., Kuzatami T.// Phys.Rev.A.-1991.-Vol.43.-P.5810-5813.
173. Vosko S., Prediction of stable Sr, Ba, Ra from density-functional theory/ Vosko S., Lagowski J., Mayer I.L.// Phys. Rev.A.- 1989.-Vol.39.-P.446-449.
174. Guo Y., Effect of correlation correction on ionization potential and electron affinity in atoms/ Guo Y., Whitehead M.// Phys.Rev.A-1989.-Vol.39.-P.28-34.

175. Köppel H., Green's function method in quantum chemistry/ Köppel H., Domcke W., Cederbaum L.S.// Adv. Chem. Phys.-1984.-Vol.57.-P.59-132.
176. Cederbaum L.S., On vibrational structure of photoelectron spectra by the Green's functions method/ Cederbaum L.S., Domcke W.// J.Chem. Phys.-1984.-Vol.60.-P.2878-2896.
177. Глушков А.В., Расчет молекулярных постоянных двухатомных молекул в квазичастичном приближении функционала плотности /Глушков А.В.// Журн. Физ. химии. 1989.-Т.63. N11.С.3072-3074.
178. Глушков А.В., Новый подход в теоретическом определении потенциалов ионизации молекул на основе метода функций Грина/ Глушков А.В.// Журн. Физ. химии.-1992.-Т.66,N10.-С.2671-2677.
179. Glushkov A.V., Green's function method in quantum chemistry: New numerical algorithm for the Dirac equation with complex energy and Fermi-model nuclear potential/ Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Malinovskaya S.V., Gurnitskaya E.P., Loboda A.V., Lovett L.// Internat Journal of Quantum Chemistry.-2009.- Vol.109.-N8.-P. 1717-1727.
180. Glushkov A.V., The Green's functions and density functional approach to vibrational structure in photoelectron spectra of molecules/ Glushkov A.V., Lepikh Ya.I., Fedchuk A., Loboda A.// Photoelectronics.-2009.-N18.-P.11-24.
181. Klapish M.A., Program for atomic wavefunction computation by parametric potential method/ Klapish M.A.//Comp .Phys.Comm.-1971.-Vol.2.-P.239-260.
182. Glushkov A.V., Monte-Carlo Quantum Chemistry of Biogene Amines. Laser and Neutron Capture Effects/ Glushkov A.V., Malinovskaya S.V., Khetselius O.Yu., Loboda A.V.// Theory and Applications of Computational Chemistry (AIP).-2009.-Vol.1102.-P.175-177.
183. Glushkov A.V., Nonlinear chaotic dynamics of quantum systems: Molecules in an electromagnetic field and laser systems/ Glushkov A.V., Buyadzhi V.V., Kvasikova A.S., Ignatenko A.V., Kuznetsova A.A., Prepelitsa G.P., Ternovsky V.B.// Quantum Systems in Physics, Chemistry, and Biology. Series: Progress in Theoretical Chemistry and Physics, Eds. A.Tadger, R.Pavlov,

- J.Marvani, E.Brändas, G.Delgado-Barrio (Berlin, Springer).-2016-Vol.30.-P.71-84.
184. Kvasikova A.S., New quantum approach to determination of the molecular spectral constants and probabilities for cooperative vibration-rotation-nuclear transitions in spectra of diatomics and the hadronic molecules/ Kvasikova A.S., Dubrovskaya Yu.V., Kuznetsova A.A., Ponomarenko E.L.// Photoelectronics ("Copernicus").-2016.-Vol.25.-P.101-107.
 185. Glushkov A.V., Electrodynamical and quantum chemical modelling electrochemical and catalytic processes on metals, metal alloys and semiconductors: Review/Glushkov A.V., Svinarenko A.A., Kvasikova A.S., Dubrovskaya Yu.V., Kuznetsova A.A., Ponomarenko E.L. // Quantum Systems in Physics, Chemistry, and Biology. Series: Progress in Theoretical Chemistry and Physics, Eds. A.Tadger, R.Pavlov, J.Marvani, E.Brändas, G.Delgado-Barrio (Berlin, Springer).-2016-Vol.30.-P.131-142.
 186. Kvasikova A.S., Nonlinear chaotic dynamics of atomic and molecular systems in an electromagnetic field/ Kvasikova A.S., Ignatenko A.V., Kuznetsova A.A., Glushkov A.V., Gurskaya M.Yu.// Photoelectronics ("Copernicus").-2016.-Vol.25.-P. 53-57.
 187. Kvasikova A.S., On probabilities of the vibration-nuclear transitions in spectrum of the RuO_4 molecule/ Kvasikova A.S.//Photoelectronics ("Copernicus").-2015.-Vol.24.-P.141-145.
 188. Glushkov A.V., Spectroscopy of cooperative laser electron- γ -nuclear processes in polyatomic molecules/ Glushkov A.V., Kondratenko P.A., Buyadzhi V.V., Kvasikova A.S., Shakhman A.S., Sakun T.N.// J Phys: C Series (IOP, London, UK).-2014.-Vol.548.-P. 012025 (5p.).
 189. Kondratenko P.A., Spectroscopy of cooperative laser electron-gamma-nuclear processes in diatomics and multiatomic molecules/ Kondratenko P.A., Glushkov A.V., Kvasikova A.S., Lopatkin Yu.M., Buyadzhi V.V. // Photoelectronics (Copernicus).-2014.-Vol.23.-P.142-146.

190. Serga I.N., Spectroscopy of hadronic atomic systems: Energy shifts/ Serga I.N., Kvasikova A.S., Dubrovskaya Yu.V., Shakhman A.N., Sukharev D.E.// Journal of Physics: C Ser. (IOP, London, UK).-2012.- Vol.397.-P.012013 (5p.)
191. Lepikh Ya.I., Atom of hydrogen and wannier-mott exciton in crossed electric and magnetic fieldst/ Lepikh Ya.I., Fedchuk A.P., Glushkov A.V., Ignatenko A., Kvasikova A.S.// Photoelectronics(Copernicus).-2014.-Vol.23.-P.176-181.
192. Kvasikova A.S., Photoeffect and spectroscopy of the hydrogen atom in the crossed dc electric and magnetic field/ Kvasikova A.S., Ignatenko A.V., Florko T.A., Sukharev D.E., Chernyakova Yu.G // Photoelectronics(“Copernicus”).-2011.-Vol.20.-P.71-75.
193. Svinarenko A.A., Spectroscopy of Rydberg atoms in a Black-body radiation field: Relativistic theory of excitation and ionization/ Svinarenko A.A., Khetse-
lius O.Yu., Buyadzhi V.V., Kvasikova A.S., Zaichko P.A. // Photoelectronics
(“Copernicus”).-2014.-Vol.23.-P.147-151.
194. Kuznetsova A.A., Calculating the radiative vacuum polarization contribution to the energy shift of 2p-2s transition in mu-hydrogen/ Kuznetsova A.A., Kvasi-
kova A.S., Shakhman A.N., Vitavetskaya L.A.// Photoelectronics (“Coperni-
cus”).-2012.-N21.-P.116-120.
195. Khetselius O.Yu., Nuclear moments and hyperfine structure parameters for heavy atomic and molecular systems isotopes within QED perturbation theory and relativistic mean field theory/ Khetselius O.Yu., Prepelitsa G.P., Florko T.A., Kvasikova A.S.//Abs. of the International Conference on Advances in Radioactive Isotope Science (ARIS 2011).-Leuven (Belgium).-2011.-P.P04.
196. Kvasikova A.S., Operator perturbation theory to hydrogen atom and molecule in the crossed strong dc electric and magnetic fields/ Kvasikova A.S.//Proc. of the 21st International Conference on Spectral Line Shapes.- Saint-Petersburg (Russia).-2012.-P.B8.
197. Kvasikova A.S., Studying chaotic features for atomic and molecular systems in an crossed magnetic and electric fields/ Kvasikova A.S., Florko T.A.// Abs. of

- the International conference “XXXII Dynamical Days Europe”.-Gothenburg (Sweden).-2012.-P.210.
198. Kvasikova A.S., Operator model perturbation theory to π^- -hydrogen and other atomic and molecular systems/ Kvasikova A.S.//Abs. of Quantum Theory: Reconsideration of Foundations-6.- Linnaeus University (Sweden).-2012.-P.P11.
 199. Kvasikova A.S., Dynamical Stark effect for nuclei in a super strong field/ Kvasikova A.S., Glushkov A.V.// Second European Nuclear Physics conference (EuNPC 2012): Achievements and Future Perspectives.- Bucharest, Romania.- 2012.-P.60.
 200. Kvasikova A.S., Quantization of the states for the Schrödinger molecular equation with a crossed electric and magnetic field potential/ Kvasikova A.S.//Proc. of Internat.Conf. on Geometry.-Odessa (Ukraine).-2013.-P.102.
 201. Kvasikova A.S., Spectroscopy of the hadronic atomic systems: K, π^- -N Interaction Effects/ Kvasikova A.S., Florko T.A., Sukharev D.E., //Abs. of the International Nuclear Physics Conference (INPC-2013).- Firenze (Italy).-2013.-part 09.-P.HN026
 202. Kvasikova A.S., Operator perturbation theory to hydrogen and K, π^- -hydrogen atomic systems in the crossed strong fields/ Kvasikova A.S.//Abs. of 11th International Colloquium on Atomic Spectra and Oscillator Strengths for Astrophysical and Laboratory Plasmas.- Mons (Belgium).-2013.-P.73.
 203. Buyadzhi V.V., Quantum computing many-electron atomic systems in a one- and two-color laser fields with account of the Debye plasma effects/ Buyadzhi V.V., Loboda A.V., Kvasikova A.S., Ternovsky V.B. //Abs. of the XIX International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology.-Taipei (Taiwan, China).-2014.-P.P-A19.
 204. Lepikh Ya.I., Strong field DC Stark effect in bulk semiconductors, hetero- and molecular structures (quasi 1-d quantum wires): advanced theory and new applications/ Lepikh Ya.I., Glushkov A.V., Kvasikova A.S., Florko T.A.//Abs. of

- 6th International Scientific and Technical Conference "Sensor Electronics and Microsystem Technologies" .- Odessa (Ukraine).-2014.-P.P8-1.
205. Glushkov A.V., Spectroscopy of cooperative laser electron- γ -nuclear processes in diatomics and multiatomic molecules/ Glushkov A.V., Kvasikova A.S., Shakhman A.S., Sakun T.N.//Abs. of 22nd International Conference on Spectral Line Shapes.- UT Space Institute, Tullahoma, Tennessee (USA).-2014.-P.49
 206. Kvasikova A.S., New ab initio perturbation theory approach to computing the diatomics molecular constants/ Kvasikova A.S.//Abs. of the International Conference "Quantum Geometry, Dynamics and Spectroscopy».-Odessa (Ukraine)".-2015.-P.56.
 207. Glushkov A.V., The Rayleigh and Raman scattering of light on metastable levels of diatomics: An advanced method and new data/ Glushkov A.V., Khetseilius O.Yu., Kvasikova A.S., Ponomarenko E.L.// Abs. of the 47th Conference of the European Group on Atomic Systems (EGAS-2015).-Univ. of Latvia, Riga (Latvia).-2015.- P.132 (P66).
 208. Svinarenko A.A., Spectroscopy of cooperative laser electron- γ -nuclear processes in diatomics, multiatomic molecules and clusters/ Svinarenko A.A., Glushkov A.V., Malinovskaya S.V., Dubrovskaya Yu.V., Kvasikova A.S.//Abs. of the XX International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology.-Varna (Bulgaria).- 2015.- P.110.
 209. Kvasikova A.S., Computing the cooperative electron-vibrational-gamma-nuclear spectra for diatomics with using new generalized Morse- Simons-Parr-Finlan approach/ Kvasikova A.S.// Abs. of the International Conference on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology.-Odessa (Ukraine).-2015.-P.68
 210. Glushkov A., Photophysics of cooperative electron-gamma-nuclear processes in di-and multi-atomic molecules and coordination compounds/ Glushkov A., Ambrosov S., Svinarenko A., Kvasikova A.// Abs. of 21st International Sympo-

- sium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds.-2015.-Krakow (Polland).-2015.-P.85.
211. Kvasikova A.S., New generalized Simons-Parr-Finlan approach to construction of the diatomic potential curves and computing molecular constants/ Kvasikova A.S.//Abs. of the International Conference “Quantum Geometry, Dynamics and Spectroscopy”-Odessa (Ukraine).- 2015.- P.60
 212. Khetselius O.Yu., Relativistic energy approach to cooperative electron-gamma-nuclear processes: NEET effect/ Khetselius O.Yu., Kvasikova A.S., Florko T.A., Smirnov A.V.//Abs. of 3rd European Nuclear Physics Conference (EuNPC2015).-MartiniPlaza, Groningen (Netherlands).-2015.-P.116.
 213. Kvasikova A.S., Computing the molecular constants of the alkali dimers: New advanced spectroscopic data/ Kvasikova A.S.// Abs. of the International Conference on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology.-Odessa (Ukraine).-2015.- P.64
 214. Glushkov A.V., Cooperative laser electron-gamma-nuclear phenomena in optics and spectroscopy of atoms, molecules and clusters/ Glushkov A.V., Kvasikova A.S., Ponomarenko E.L. //Abs. of XXIX International Conference on Photonic, Electronic, and Atomic Collisions (ICPEAC).-Toledo (Spain).-2015.-P.ID 895.
 215. Kuznetsova A.A., The Green's functions and density functional approach to vibrational structure in the photoelectron spectra and laser electron-vibrational γ -nuclear spectra for molecular systems / Kuznetsova A.A., Glushkov A.V., Lopatkin A.Yu., Kvasikova A.S.//Abs. of International Conference on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology.-Odessa (Ukraine).-2015.-P.46.