

Санкт-Петербургский государственный университет

ПЕНЯЗЬКОВ Глеб Олегович

Выпускная квалификационная работа

*Развитие методов расчёта электронной структуры
многоэлектронных систем для определения свойств ядер тантала
и таллия*

Уровень образования: *магистратура*

Направление *03.04.02 «Физика»*

Основная образовательная программа *ВМ.5511.2021 «Физика»*

Научный руководитель:

доцент,

кафедра квантовой механики

СПбГУ,

к.ф.-м.н.,

Скрипников Леонид Владимирович

Рецензент:

научный сотрудник,

ФГБУ «Петербургский

институт

ядерной физики им. Б.П. Константинова

Национального исследовательского

центра

«Курчатовский институт»,

к.ф.-м.н., без у/з

Суясова Марина Вадимовна

Санкт-Петербург

2023 год

Содержание

1	Введение	3
2	Методы	6
2.1	Метод Хартри-Фока	6
2.2	Метод связанных кластеров (метод CC)	7
2.3	Метод конфигурационного взаимодействия (метод CI)	9
2.4	Метод обобщенного релятивистского эффективного псевдопотенциала остова (Метод GRECP)	10
2.5	Теорема Гельмана-Фейнмана	11
3	Нейтронный квадрупольный момент ядра танталла	12
3.1	Теория	12
3.2	Детали расчетов	13
3.3	Результаты	14
4	Среднеквадратические зарядовые радиусы изотопов таллия	17
4.1	Теория	17
4.2	Детали расчетов	17
4.3	Результаты	19
5	Заключение	25
6	Примечания	25

1 Введение

В первой половине двадцатого века было экспериментально подтверждено существование нейтрона [1]. Это открытие, в свою очередь, подтвердило гипотезу о том, что атомные ядра состоят из двух типов частиц: положительно заряженных протонов и нейтральных нейтронов. Следующей задачей стало развитие теории ядра которая могла бы описать его структуру (то есть распределение протонов и нейтронов в ядре) и ядерные эффекты которые наблюдаются в эксперименте. Было предложено большое количество различных моделей ядра, однако ни одна из них не описывает всех наблюдаемых ядерных эффектов, и, таким образом, до сегодняшнего дня проблема построения ядерной теории остается нерешенной.

Тем не менее, различные свойства ядер можно извлекать из электронных спектров атомов и молекул. В данной работе были рассмотрены два свойства: квадрупольный момент распределения нейтронов в ядре тантала и среднеквадратический зарядовый радиус ядра атома таллия.

Первый рассмотренный эффект основан на предложении, сделанном в работе [2], где была сформулирована идея о том, как можно измерить тензорный вклад спин-независимого электрон-ядерного взаимодействия нарушающего пространственную четность (P) в атомах. Данное взаимодействие интересно тем, что оно по большей части определяется квадрупольным распределением нейтронов в ядре.

Двухатомные молекулы являются крайне перспективными системами для измерения эффектов несохранения четности (PNC) из-за строения их энергетических уровней [3–7]. В этих системах можно наблюдать близкие уровни противоположной четности. Недавно в эксперименте с молекулярным пучком ВаF смогли установить ограничение на P-нечетный ядерный анапольный момент ядра ^{19}F [6]. Двухатомные молекулы с рабочим электронным состоянием $^3\Delta_1$ использовались для установки наилучших ограничения на проявления временных и пространственно (T,P) нечетных взаимодействий, таких как электрический дипольный момент электрона [8]. Молекулы в этом электронном состоянии имеют очень близкие уровни противоположной четности из-за эффекта Ω -удвоения. Здесь Ω — проекция полного углового момента электронов на межъядерную ось молекулы. Электронные уровни с $\Delta\Omega = 2$ могут быть непосредственно перемешаны рассматриваемым тензорным PNC взаимодействием. В частности, это могут быть состояния $^3\Delta_{\Omega=1}$ and $^3\Delta_{\Omega=-1}$. В работе [9] молекулярный катион TaO^+ рассматривался как кандидат для поиска T,P-нечетного ядерного магнитного квадрупольного момента. Кроме того, недавно был доклад посвященный готовящемуся эксперименту с TaO^+ , который будет сформирован из охлажденного пучка молекул TaO [10]. В настоящей работе исследуется эффект смешивания электронных состояний $^3\Delta_{\Omega=1}$ и $^3\Delta_{\Omega=-1}$ при тензорном PNC-взаимодействии. Для этого была вычислена молекулярная константа W_q , характеризующая тензорное слабое взаимодействие в электронном состоянии $^3\Delta_1$ в $^{181}\text{TaO}^+$. Используя эту константу, мы оценили возможный эффект несохранения пространственной

четности. Рассматриваемый изотоп ^{181}Ta имеет ядерный спин $I = 7/2$ и ядерный квадрупольный момент $Q = 3,17 \text{ б}$ [11]. Он стабилен, и естественное содержание этого изотопа составляет 99,988%, что выгодно с экспериментальной точки зрения.

Другая часть работы была посвящена извлечению среднеквадратических зарядовых радиусов изотопов таллия из экспериментальных данных по изотопическим сдвигам в атоме таллия.

Широко известно, что зарядовые радиусы ядер являются довольно чувствительными характеристиками для тестов различных аспектов ядерной структуры [12]. Высокоточные значения зарядовых радиусов нестабильных ядер являются ориентиром для современных ядерных моделей [13–16]. Кроме того, точные зарядовые радиусы некоторых изотопов также можно использовать для того, чтобы накладывать ограничения на различные параметры ядерной материи [17]. Изменения среднеквадратического (ms) зарядового радиуса можно извлечь из величины изотопического сдвига (IS) атомных переходов. Изотопический сдвиг – это разность энергий электронного перехода в двух изотопах одного и того же элемента. Он может быть представлен в виде суммы двух вкладов: полевого сдвига (FS), связанного с изменением объема и распределения заряда ядра, и массового сдвига (MS), связанного с эффектом отдачи ядра [12]. Вклад массового сдвига можно в свою очередь дополнительно разделить на нормальный массовый сдвиг (NMS) и специфический массовый сдвиг (SMS). Каждый из этих вкладов можно разложить на электронную и ядерную части [12]. Соответствующие электронные множители обозначены ниже как FS и MS (NMS и SMS) факторы. Чтобы извлечь изменение среднеквадратического зарядового радиуса из экспериментальных значений IS, необходимо знать эти электронные факторы. Прогресс в экспериментальной технике позволяет получать величины изотопических сдвигов с точностью от 2% до 0,05% (см., например, работы [13–15, 18, 19]). Однако до недавнего времени электронные факторы определялись (либо атомными расчетами, либо сравнением с мезоатомными и К-рентгеновскими данными) без указания погрешности [20]. Эмпирические оценки теоретических погрешностей («около 10%, а в некоторых случаях даже больше»), предложенные Оттеном [21] для фактора FS, сильно превышали достигнутую экспериментальную точность. Фактор массового сдвига оценивался, как правило, качественно с погрешностью $\sim 100\%$ и выше. В результате погрешность, связанная с теоретическими атомными расчетами, доминировала над общей погрешностью изучаемых ядерных наблюдаемых. Вызовом для атомной теории стали растущие требования к точности экспериментальных значений зарядовых радиусов для наблюдения, в частности, тонких ядерных эффектов, например, влияния ядерных радиальных моментов высших порядков [22]. Развитие передовых методов расчета электронной структуры дает нам инструмент для получения достоверных теоретических погрешностей и снижения их до приемлемого уровня (3% и ниже) (см., например, работы [18, 23–25]).

Изотопические сдвиги в нейтральных атомах таллия ($A = 179\text{--}208$) широко изучались экспериментально. Были рассмотрены три различных атомных перехода: $6p^2P_{3/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$ (535

нм) [26–36], $6p^2P_{1/2} \rightarrow 6d^2D_{3/2}$ (277 нм) [29, 37, 38] и $6p^2P_{1/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$ (378 нм) [27, 31, 32, 34, 39–41]. В случае линий длиной 535 и 277 нм согласованность соответствующих электронных факторов ранее обеспечивалась процедурой построения [37] графика Кинга (это двумерный график с модифицированным экспериментальным значением IS для одного перехода по горизонтальной оси и модифицированным экспериментальным значением IS для другого перехода по вертикальной оси; предполагается, что соответствующая зависимость для различных пар изотопов будет линейной, см., например, работы [12, 21]), тогда как линия с частотой перехода 378 нм обрабатывалась независимо, и оставалось неясным, согласуются ли эти данные с данными по другим переходам. Соответственно, IS для ^{208}Tl , измеренный только для линии 378 нм [39], не удавалось надежно сопоставить с данными по другим изотопам. Кроме того, факторы FS, рассчитанные для перехода 535 нм с помощью различных теоретических подходов, находились в диапазоне от 15,65 до 20,75 ГГц/фм², т.е. имела неопределенность $\sim 30\%$. Следует подчеркнуть, что цепочка таллия относится к свинцовой области, где наблюдается поразительное разнообразие поведения изотопической зависимости зарядовых радиусов [19, 42]. Большая неопределенность фактора FS затрудняет надежное сравнение изотопной цепочки таллия с цепочкой соседних изотопов свинца или висмута.

В настоящей работе были уточнены теоретические значения факторов FS, NMS и SMS для переходов $6p^2P_{1/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$, $6p^2P_{3/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$ и $6p^2P_{1/2} \rightarrow 6d^2D_{3/2}$ с использованием методов расчета электронной структуры на высоком уровне теории. Для этого мы разработали схему, которая использует релятивистскую теорию связанных кластеров с включением кластерных амплитуд высокого порядка. Важной особенностью схемы является то, что она позволяет систематически оценивать погрешности расчетов. Используя расчетные параметры и имеющиеся экспериментальные данные по IS, мы исследовали изменения среднеквадратичных зарядовых радиусов для изотопов Tl.

2 Методы

2.1 Метод Хартри-Фока

Метод Хартри-Фока – это приближенный метод решения многоэлектронных задач. Невозможность аналитически получить точное решение многоэлектронной задачи связана с тем, что в уравнениях на волновую функцию многоэлектронной системы не происходит разделения переменных, отвечающих различным частицам. Для того чтобы найти приближенное решение, был предложен так называемый метод самосогласованного поля, одним из примеров которого является метод Хартри-Фока. Идея данного подхода состоит в том, что вместо рассмотрения взаимодействия какой-то частицы со всеми остальными (т.е. оператора, зависящего от координат всех частиц), вводится некоторое усредненное поле, взаимодействие частицы с которым зависит только от координаты этой частицы.

В исходной постановке многоэлектронной задачи рассматривается уравнение Шредингера

$$H|\Psi(x_1, \dots, x_N)\rangle = E|\Psi(x_1, \dots, x_N)\rangle \quad (1)$$

с гамильтонианом, который рассматривается в форме

$$H = \sum_{i=1}^N h(x_i) + \sum_{i<j}^N V(x_i, x_j), \quad (2)$$

где $x_{1..N}$ – набор координат частиц, включающий в себя как пространственные, так и спиновые координаты, N – число частиц (электронов), $h(x_i)$ – одноэлектронная часть полного гамильтониана, включающая в себя кинетическую энергию и потенциал взаимодействия с ядром или ядрами (в приближении Борна-Оппенгеймера при решении электронной задачи ядра считаются неподвижными), $V(x_i, x_j)$ – двухчастичная часть гамильтониана, которая включает межэлектронное взаимодействие (это может быть как обычное кулоновское взаимодействие, так и с учётом гаунтовского или брейтовского взаимодействий). Получить точное решение уравнения (1) для тяжелых атомов невозможно, поскольку оно представляет собой уравнение в частных производных с количеством переменных равным $3N$. Разделению переменных в уравнении препятствует наличие оператора межэлектронного взаимодействия $V(x_i, x_j)$. Предположим, что можно заменить этот оператор некоторым одноэлектронным оператором, описывающим взаимодействие электрона со средним полем всех остальных электронов. При введении этого среднего поля, создаваемого всеми электронами, электронные переменные разделяются и можно получить систему одноэлектронных уравнений

$$h^{HF} \psi_n(\vec{r}) = \epsilon_n \psi_n(\vec{r}), \quad (3)$$

решением которых являются одноэлектронные функции $\psi_n(\vec{r})$. Оператор h^{HF} при этом имеет

структуру

$$h^{HF} = h + I - K, \quad (4)$$

$$I = \sum_{i=1}^N \int d\vec{r}' \psi_i^\dagger(\vec{r}') V(\vec{r}, \vec{r}') \psi_i(\vec{r}'), \quad (5)$$

$$K f(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \int d\vec{r}' \psi_i^\dagger(\vec{r}') V(\vec{r}, \vec{r}') f(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}'), \quad (6)$$

где h – одноэлектронная часть исходного гамильтониана, I называется кулоновским оператором, K называется обменным оператором. На практике одноэлектронные атомные или молекулярные функции $\psi_n(\vec{r})$ ищутся в виде разложения по базисному набору из заданных функций (в нашем случае были использованы гауссовы функции $\chi_n(r) = r^l e^{-\alpha_n r^2}$).

Общая волновая функция всех электронов в соответствии с принципом Паули строится в виде детерминанта (оператора антисимметризации) $N \times N$, составленного из наименее энергичных одноэлектронных функций, либо в виде линейной комбинации таких детерминантов (многодетерминантный подход).

В данной работе использовался релятивистский вариант метода Хартри-Фока (метод Хартри-Фока-Дирака, реализованный в программном пакете DIRAC [43, 44], в расчетах электронной структуры атома Tl) в качестве начального приближения для последующего учета электронной корреляции с использованием методов связанных кластеров и конфигурационного взаимодействия.

2.2 Метод связанных кластеров (метод CC)

Метод связанных кластеров – это постхартри-фоковский метод решения уравнения Шредингера для многоэлектронной системы. Он представляет собой выход за рамки однодетерминантного приближения и позволяет учитывать эффекты электронной корреляции. В данном методе рассматривается многоэлектронное уравнение Шредингера:

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (7)$$

где H – точный гамильтониан системы, Ψ – точная волновая функция системы, E – точная энергия основного состояния. Точная волновая функция системы представляется в виде:

$$|\Psi\rangle = e^T |\Phi_0\rangle, \quad (8)$$

где Φ_0 – детерминант Слэтера, построенный из одноэлектронных функций, полученных на

этапе решения уравнения Хартри-Фока, T – кластерный оператор, при действии которого на детерминант Слэтера получается линейная комбинация детерминантов всевозможных возбужденных состояний. Этот оператор может быть записан как

$$T = \sum_{k=1}^{\infty} T_k, \quad (9)$$

где

$$T_k = \frac{1}{(k!)^2} \sum_{i_1, i_2, \dots, i_k} \sum_{a_1, a_2, \dots, a_k} t_{a_1, a_2, \dots, a_k}^{i_1, i_2, \dots, i_k} \hat{a}_{a_1}^\dagger \hat{a}_{a_2}^\dagger \dots \hat{a}_{a_k}^\dagger \hat{a}_{i_1} \dots \hat{a}_{i_2} \hat{a}_{i_k}, \quad (10)$$

Здесь \hat{a}_i – оператор уничтожения частицы в одноэлектронном состоянии ψ_i , \hat{a}_a^\dagger – оператор рождения частицы в одноэлектронном состоянии ψ_a . Коэффициенты $t_{a_1, a_2, \dots, a_k}^{i_1, i_2, \dots, i_k}$ называются кластерными амплитудами.

Несмотря на то, что формально в уравнениях данного метода волновая функция выражается в виде экспоненты от кластерного оператора, на самом деле эта экспонента неполная. Это связано, во-первых, со структурой кластерного оператора. Очевидно, что вклады с возбуждениями $N + 1$ и более электронов обращаются в ноль (N – число электронов в системе). Во-вторых, на практике в силу быстрого увеличения сложности уравнений ограничиваются лишь первыми несколькими слагаемыми в кластерном операторе. Например, при расчете электронной структуры молекулы TaO^+ мы использовали первые два слагаемые для оператора T (метод Coupled Cluster Single-Double):

$$T = T_1 + T_2. \quad (11)$$

В данном приближении учитывается вклад состояний с одним и двумя возбужденными электронами. Если умножить исходное уравнение Шредингера на обратную экспоненту слева, получим:

$$e^{-(T_1+T_2)} H e^{(T_1+T_2)} |\Phi_0\rangle = E |\Phi_0\rangle, \quad (12)$$

откуда, скалярно умножая данное уравнение на все однократно и двукратно возбужденные относительно основного состояния слэтеровские детерминанты (Φ_i^a и Φ_{ij}^{ab} , соответственно), можно получить систему уравнений на кластерные амплитуды $t_{a_1, a_2}^{i_1, i_2}$

$$\begin{cases} \langle \Phi_0 | e^{-(T_1+T_2)} H e^{(T_1+T_2)} | \Phi_0 \rangle = E, \\ \langle \Phi_i^a | e^{-(T_1+T_2)} H e^{(T_1+T_2)} | \Phi_0 \rangle = 0, \\ \langle \Phi_{ij}^{ab} | e^{-(T_1+T_2)} H e^{(T_1+T_2)} | \Phi_0 \rangle = 0. \end{cases} \quad (13)$$

Решив систему уравнений (13) и получив набор кластерных амплитуд $t_{a_1, a_2}^{i_1, i_2}$, можно затем выразить интересующее нас значение энергии.

Основной расчет для атома таллия проводился в рамках метода CCSD(T). В данном подходе уравнения метода связанных кластеров решаются аналогично модели CCSD, а затем поправка к энергии засчет вклада оператора T_3 в разложении экспоненты учитывается по теории возмущений. В расчетах электронных факторов в атоме Tl, мы также учитывали вклады вплоть до T_4 [CCSDT(Q)].

Приведенные выше уравнения отвечают односсылочному варианту метода связанных кластеров. В данной работе мы также использовали обобщение этого подхода в формулировке метода связанных кластеров в пространстве Фока. В этом подходе уравнения решаются для так называемого сектора $0h0p$ пространства Фока. Описание этого метода для других секторов можно найти, например, в работе [45], где приводится его формулировка для релятивистского случая.

2.3 Метод конфигурационного взаимодействия (метод CI)

Метод конфигурационного взаимодействия – это вариационный метод решения уравнения Шредингера в приближении Борна-Оппенгеймера. В рамках данного метода волновая функция гамильтониана многоэлектронной системы представляется в виде разложения по различным слэтеровским детерминантам

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=0}^N \sum_{\substack{i_1, i_2, \dots, i_n \\ a_1, a_2, \dots, a_n}} c_{i_1, i_2, \dots, i_n}^{a_1, a_2, \dots, a_n} |\Phi_{i_1, i_2, \dots, i_n}^{a_1, a_2, \dots, a_n}\rangle, \quad (14)$$

Здесь суммирование по n представляет собой все возможные кратности возбуждения из детерминанта Слэтера, отвечающего ссылочному состоянию, и ведется от нуля до $N(N - \text{количество электронов})$, а функции $\Phi_{i_1, i_2, \dots, i_n}^{a_1, a_2, \dots, a_n}$ представляют собой детерминанты Слэтера полученные из ссылочного детерминанта возбуждением n электронов из набора занятых орбиталей i_1, i_2, \dots, i_n в виртуальные орбитали a_1, a_2, \dots, a_n . Во всех расчетах выбирается обрезка по энергии для виртуальных орбиталей, поэтому ряд в формуле (14) вообще говоря конечен. В более простом виде формулу (14) можно записать как сумму по всем возможным конфигурациям

$$|\Psi\rangle = \sum_{k=0}^K c_k |\Phi_k\rangle. \quad (15)$$

Если выразить энергию

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (16)$$

и воспользоваться вариационным принципом

$$\delta E = 0, \quad (17)$$

то можно получить задачу

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = \mathbf{E}\mathbf{c}. \quad (18)$$

Здесь $\mathbf{H}_{ij} = \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle$, \mathbf{c} представляет собой вектор коэффициентов c_k , набор \mathbf{E} – это значения энергий основного и возбужденных состояний. При этом учитывается, что $\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij}$.

На практике аналогично методу связанных кластеров ограничиваются невысокой максимальной кратностью возбуждений из детерминанта основного состояния. При расчетах электронной структуры TaO^+ мы учитывали вклады однократно и двукратно возбужденных состояний (метод Configuration Interaction Single-Double).

2.4 Метод обобщенного релятивистского эффективного псевдопотенциала остова (Метод GRECP)

Данный метод был разработан для упрощения корреляционных расчетов методами связанных кластеров и конфигурационного взаимодействия. Основная идея [46–52] заключается в том, что вместо исходного многоэлектронного гамильтониана на уровне метода Хартри-Фока вводится некоторый эффективный гамильтониан, в котором внутренние остовные электроны заменяются на эффективный потенциал. Данная замена обоснована, так как матричные элементы многих операторов (в том числе и относительных энергий низколежащих возбужденных состояний) определяются поведением валентных электронов, в то время как внутренние остовные электроны почти не дают вклада.

Такая замена приводит к значительным упрощениям с точки зрения сложности вычислений: во-первых, можно уменьшить размер базиса, поскольку волновые функции валентных электронов теперь будут ”сглажены” вблизи ядра, во-вторых, уменьшается число электронов которые нужно включать в корреляционный расчет. Однако, для применения этого метода необходимо в общем случае самостоятельно строить подходящий базисный набор. В нашем же случае мы воспользовались готовым базисом для ядра тантала, который был построен в работе [53].

Тем не менее, при расчете так называемых ”остовных свойств” (средних значений операторов, ”сосредоточенных” вблизи ядра) необходимо перейти от ”сглаженных” двухкомпонентных псевдоспиноров к четырехкомпонентным биспинорным функциям. Для этого необходимо использовать так называемую процедуру восстановления четырехкомпонентных волновых функций по сглаженным биспинорным функциям, которые используются в расчетах с псевдопотенциалом остова. Данная процедура сводится к замене двухкомпонентных псевдоспиноров в разложении атомных или молекулярных волновых функций полученному в псевдопотенциальных расчетах на соответствующие им биспинорные функции с сохранением коэффициентов разложения.

В наших расчетах молекулы TaO^+ мы использовали двухшаговый подход, предполага-

ющий вычисление с использованием GRECP. Этот подход подробнее обсуждается в работах [46–52].

2.5 Теорема Гельмана-Фейнмана

Рассмотрим систему с гамильтонианом $H(\lambda)$ зависящим от некоторого параметра λ . Уравнение Шредингера для этой системы будет иметь следующую форму:

$$H(\lambda)|\Psi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\Psi(\lambda)\rangle. \quad (19)$$

Согласно теореме Гельмана-Фейнмана, для вариационной волновой функции справедливо следующее тождество:

$$\frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda} = \langle \Psi(\lambda) | \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} | \Psi(\lambda) \rangle. \quad (20)$$

Данное утверждение справедливо для точной волновой функции системы. Считая решение метода связанных кластеров близким к точному, добавим к исходному гамильтониану H_0 слагаемое λA :

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda A, \quad (21)$$

Здесь A – оператор, среднее значение которого мы хотим вычислить. Если воспользоваться теоремой Гельмана-Фейнмана для такого гамильтониана, то можно получить выражение

$$\frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda} = \langle \Psi(\lambda) | A | \Psi(\lambda) \rangle = \bar{A}. \quad (22)$$

Данное уравнение было использовано нами для вычисления интересовавших нас свойств следующим образом:

1. Корреляционный расчет делался с добавлением к гамильтониану системы оператора с численно малым положительным множителем λ .
2. Корреляционный расчет делался с добавлением к гамильтониану системы оператора с численно малым отрицательным множителем $-\lambda$.
3. Вычислялась численная производная

$$\bar{A} = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{E(\lambda) - E(-\lambda)}{2\lambda}. \quad (23)$$

Точность взятия численной производной регулировалась проведением нескольких подобных расчетов с различными по величине λ .

3 Нейтронный квадрупольный момент ядра танталла

3.1 Теория

Гамильтониан Р-нечетного электрон-ядерного взаимодействия может быть записан в виде [54]:

$$h_{PNC} = -\frac{G_F}{2\sqrt{2}}\gamma_5\{Zq_{w,p}\rho_p(\mathbf{r}) + Nq_{w,n}\rho_n(\mathbf{r})\}. \quad (24)$$

Здесь $G_F \approx 2.2225 \times 10^{-14}$ а.е. это константа Ферми, γ_5 – матрица Дирака, Z – число протонов, N – число нейтронов, $\rho_p(\mathbf{r})$ и $\rho_n(\mathbf{r})$ – плотности распределения протонов и нейтронов в ядре, соответственно. $q_{w,p}$ и $q_{w,n}$ – слабые заряды нейтрона и протона имеющие следующие выражения:

$$q_{w,p} = 1 - 4 \sin^2 \theta_W \approx 0.08, \quad (25)$$

$$q_{w,n} = -1, \quad (26)$$

где θ_W – угол Вайнберга. Раскладывая нейтронную и протонную плотности по мультипольным моментам и оставляя только первые два члена, получим [2]:

$$\rho_p(\mathbf{r}) \approx \rho_{0p}(r) + \rho_{2p}(r)Y_{20}(\theta, \phi), \quad (27)$$

$$\rho_n(\mathbf{r}) \approx \rho_{0n}(r) + \rho_{2n}(r)Y_{20}(\theta, \phi). \quad (28)$$

Предполагая, что $\rho_{0p} = \rho_{0n} = \rho_0$ и что $\rho_{2n}(r)$ пропорционально $\rho_0(r)$, мы приходим к выражению для тензорной части Р-нечетного гамильтониана [2]:

$$h_Q = -\frac{5G_F}{2\sqrt{2}\langle r^2 \rangle} \sum_q (-1)^q T_q^{(2)} Q_{-q}^{TW}, \quad (29)$$

где $T_q^{(2)} = C_q^{(2)}\gamma_5\rho_0(r)$ – это электронная часть гамильтониана, $C_q^{(2)} = \sqrt{4\pi/5}Y_{2q}$, $\langle r^2 \rangle = 4\pi \int \rho_0 r^4 dr \approx 3R_N^2/5$ – среднеквадратичный радиус ядра, R_N – радиус ядра. $Q^{TW} = -Q_n + 0.08Q_p$ – слабый квадрупольный момент.

В данной работе нас интересовал следующий Р-нечетный матричный элемент в молекуле TaO⁺ [55]:

$$W_q = \langle {}^3\Delta_{+1} | \frac{5G_F}{2\sqrt{2}\langle r^2 \rangle} C_2^{(2)} \gamma_5 \rho_0(r) | {}^3\Delta_{-1} \rangle. \quad (30)$$

Этот матричный элемент определяет Р-нечетную амплитуду, которая потенциально может быть измерена в эксперименте. Величина W_q дает возможность оценить величину эффекта PNC.

3.2 Детали расчетов

Очевидно, что действие электронной части оператора (29) сконцентрировано внутри ядра тантала. С другой стороны, интересующий нас матричный элемент определяется в основном валентной частью электронной волновой функции. Подобные свойства называются "atom-in-compound" (AIC) [56]. Упомянутый выше двухшаговый подход [49–52] является очень эффективным методом расчета подобных свойств, поэтому мы использовали его почти во всех наших расчетах молекулы TaO⁺.

Расчеты электронной структуры молекулярного катиона TaO⁺ проводились в рамках релятивистского метода связанных кластеров в пространстве Фока (FS-CCSD) с учетом однократных и двухкратных кластерных амплитуд. Шестдесят электронов атома Ta были исключены из корреляционных расчетов и заменены на оператор GRECP, построенный в работе [53]. Оставшиеся 20 электронов в TaO⁺ были включены в корреляционные расчеты. Сектор $0h0p$ пространства Фока соответствует катиону TaO³⁺. Молекулярные спиноры были получены в рамках релятивистского метода Хартри-Фока для этого катиона. Интересующие нас электронные состояния TaO⁺ находятся в секторе $0h2p$, т.е. сектор с двумя частицами. Используемое модельное пространство включало все двухэлектронные вклады от вплоть до 16 активных молекулярных спиноров. Большой сложностью для подхода в рамках метода FS-CCSD для таких модельных пространств является наличие вторгающихся состояний. Оно приводит к наличию маленьких энергетических знаменателей в выражениях для кластерных амплитуд и, как следствие, к численным неустойчивостям в процессе решения уравнений на кластерные амплитуды. Для преодоления этой проблемы мы использовали технику сдвига энергетических знаменателей предложенную в [57, 58]. Для энергетических знаменателей использовалось следующее выражение:

$$D_K \longrightarrow D'_K(n) = D_K + S_K \left(\frac{S_K}{D_K + S_K} \right)^n, \quad (31)$$

где D_K это несдвинутый знаменатель, S_K – параметр сдвига для D_K и n это неотрицательный целый параметр. Параметр сдвига должен быть относительно мал по сравнению с большими отрицательными D_K и в то же время достаточен, чтобы все $D_K + S_K$ были отрицательными и их абсолютная величина не была маленькой. Таким образом уравнения связанных кластеров становятся приближенными, но соответствующие ошибки могут быть значительно уменьшены вариацией параметра n и экстраполяцией полученного набора эффективных гамильтонианов к $n = \infty$ (т.е. сдвиги отсутствуют) используя матричную аппроксимацию Паде. Используемая процедура экстраполяции обсуждается в деталях в работе [58].

Вычисления Р-нечетного матричного элемента (30) были проведены с использованием теоремы Гельмана-Фейнмана. К гамильтониану системы добавлялся оператор $T_q^{(2)}$ из (29) с маленьким множителем λ . В нашем случае этот оператор перемешивал два вырожденных

состояния и приводит к сдвигу энергий пропорциональном матричному элементу оператора между этими двумя состояниями и параметру λ . Из-за симметричных свойств этого оператора и волновых функций мы не могли использовать высокую симметрию системы в данном подходе (была использована точечная группа C_1). Для вычисления матричного элемента мы использовали базисный набор состояний из $15s10p10d5f2g$ неконтрактированных функций на атоме Та из работы [53]. Для кислорода был использован неконтрактированный базис AEDZ [59–61]. Для вычисления энергий перехода в TaO^+ базис на тантале был увеличен до $19s14p12d7f7g4h$ неконтрактированных функций и до неконтрактированного AAETZ [59–61] базиса на кислороде. В корреляционном расчете учитывались виртуальные орбитали с энергиями до 100 Хартри для корректного учета вкладов электронов внешнего остова [62, 63].

Релятивистские расчеты молекулы TaO^+ методом Хартри-Фока были сделаны с использованием программы DIRAC [43, 44]. Расчеты методом связанных кластеров были сделаны в программе EXP-T [64, 65]. Для расчета матричных элементов Р-нечетного взаимодействия был использован код разработанный в [49, 51, 55, 66].

3.3 Результаты

В Таблице 1 приведены значения энергий перехода для нескольких низколежащих электронных состояний TaO^+ .

Таблица 1: Энергии перехода в молекуле TaO^+ .

Терм	Заселенности	$T_e, \text{см}^{-1}$
${}^3\Delta_1$	97% $\sigma_{6s(1/2)\text{Ta}}^1 \delta_{5d(3/2)\text{Ta}}^1$	0
${}^3\Delta_2$	66% $\sigma_{6s(1/2)\text{Ta}}^1 \delta_{5d(3/2)\text{Ta}}^1$, 31% $\sigma_{6s(1/2)\text{Ta}}^1 \delta_{5d(5/2)\text{Ta}}^1$	1408
${}^3\Delta_3$	97% $\sigma_{6s(1/2)\text{Ta}}^1 \delta_{5d(5/2)\text{Ta}}^1$	3561
${}^1\Sigma_0^+$	59% $\sigma_{6s(1/2)\text{Ta}}^2$, 36% $\delta_{5d(3/2)\text{Ta}}^2$	3568

Из Таблицы 1 видно, что интересующее нас состояние ${}^3\Delta_1$ является основным. Полученные значения энергий переходов низколежащих электронных состояний согласуются с другими теоретическими рассмотрениями данной молекулы [9, 67].

Потенциальные кривые низколежащих молекулярных термов представлены на Рисунке 1. В Таблице 2 приведены рассчитанные значения равновесных расстояний и колебательных частот.

Вычисление Р-нечетного матричного элемента (30) между электронными состояниями ${}^3\Delta_1$ и ${}^3\Delta_{-1}$ это довольно трудная задача. Действительно, в однодетерминантном (ХФ) приближении состояние ${}^3\Delta_1$ содержит два неспаренных электрона и качественно соответствует конфигурации $6s_{\sigma,j=-1/2}^1 5d_{\delta,j=+3/2}$ атома Та, тогда как состояние ${}^3\Delta_{-1}$ соответствует конфигурации $6s_{\sigma,j=+1/2}^1 5d_{\delta,j=-3/2}$. В данном приближении матричный элемент любого одночастичного

Рис. 1: Потенциальные кривые низколежащих электронных состояний молекулы TaO⁺.

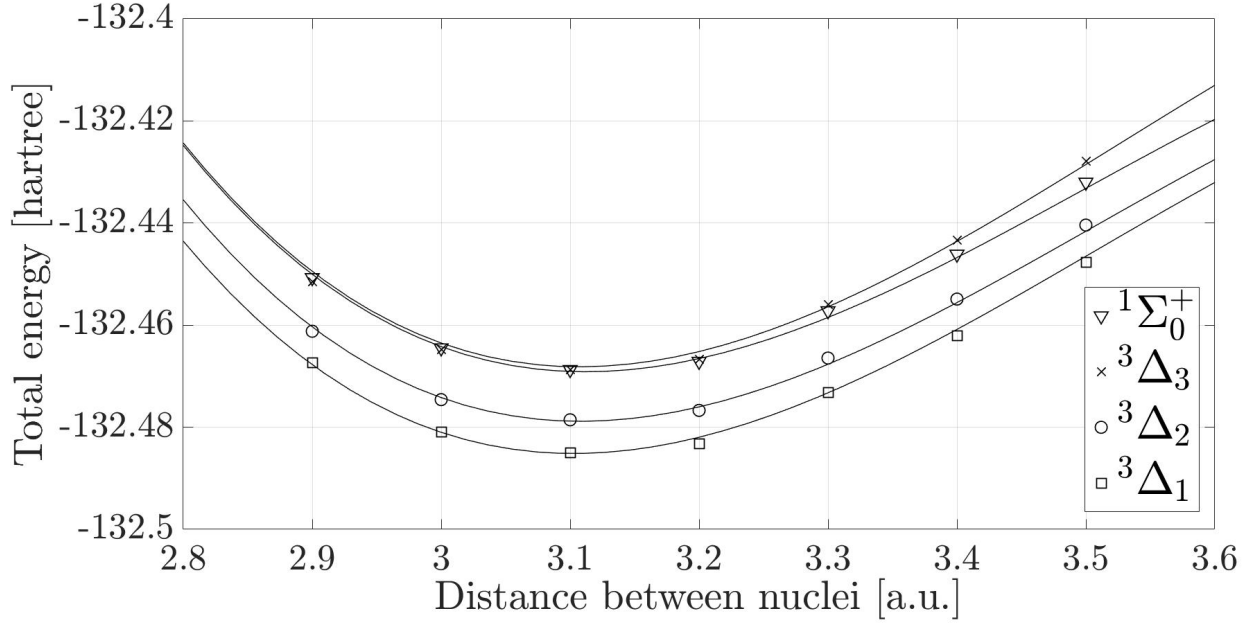


Таблица 2: Равновесные расстояния R_e и колебательные частоты ω_e молекулы TaO⁺.

Терм	Заселенность	R_e , a.u.	ω_e , cm ⁻¹
$^3\Delta_1$	97% $\sigma_{6s(1/2)_{Ta}}^1 \delta_{5d(3/2)_{Ta}}^1$	3.11	1151
$^3\Delta_2$	66% $\sigma_{6s(1/2)_{Ta}}^1 \delta_{5d(3/2)_{Ta}}^1$, 31% $\sigma_{6s(1/2)_{Ta}}^1 \delta_{5d(5/2)_{Ta}}^1$	3.11	1166
$^3\Delta_3$	97% $\sigma_{6s(1/2)_{Ta}}^1 \delta_{5d(5/2)_{Ta}}^1$	3.11	1194
$^1\Sigma_0^+$	59% $\sigma_{6s(1/2)_{Ta}}^2$, 36% $\delta_{5d(3/2)_{Ta}}^2$	3.11	1158

оператора равен нулю. Таким образом величина рассматриваемого матричного элемента (30) полностью определяется корреляционными эффектами. Мы провели серию вычислений с различным количеством молекулярных спиноров в модельном пространстве чтобы проверить сходимость величины W_q . В Таблице 3 приведены структуры крамерсовских пар спиноров которые мы включали в модельное пространство. Каждая строчка отвечает паре спиноров с противоположными знаками Ω . Зависимость величины W_q от размера модельного пространства и целого параметра n из уравнения (31), а также результаты экстраполяции Паде представлены в Таблице 4. Как видно из Таблицы 4, рассмотренная величина W_q имеет стабильное поведение при достижении определенной величины модельного пространства. Кроме того, W_q практически не зависит от величины параметра сдвига энергетических знаменателей n .

Вычисленная величина матричного элемента Р-нечетного взаимодействия (30) равна $W_q = i \times 4.4 \times 10^{-12}$ а.е. Используя это значение мы можем оценить величину возможного эффекта

Таблица 3: Молекулярные спиноры включенные в модельное пространство в расчетах молекулы TaO⁺ методом FS-CCSD: величина проекции полного электронного момента импульса на молекулярную ось (Ω), одноэлектронные энергии (ε_{ϕ_i}) и их структура по Малликену.

Но.	$ \Omega $	ε_{ϕ_i} , а.у.	Структура
10	3/2	-0.854	98% Ta(d _δ)
11	5/2	-0.838	100% Ta(d _δ)
12	1/2	-0.819	74% Ta(s), 20% Ta(d _σ)
13	1/2	-0.768	59% Ta(d _π), 24% O(p _π)
14	3/2	-0.757	64% Ta(d _π), 23% O(p _π), 8% Ta(p _π)
15	1/2	-0.665	39% Ta(p _σ), 28% Ta(d _σ), 13% Ta(s), 11% O(p _σ)
16	1/2	-0.576	85% Ta(p _π), 5% Ta(d _π)
17	3/2	-0.563	91% Ta(p _π), 5% Ta(d _π)

Таблица 4: Зависимость величины W_q от числа крамерсовских пар включенных в модельное пространство и от величины параметра регуляризации n .

Активные спиноры	Параметр сдвига n	$W_q, i \times 10^{-12}$ а.у.
10..14	3	2.8
10..15	3	4.0
10..16	3	3.9
10..17	3	3.9
10..17	4	4.2
10..17	5	4.3
10..17	экстраполяция	4.4

нарушения P-четности. Считая квадрупольный момент тантала равным $Q_p = 3.17$ б [11] и учитывая что для деформированного ядра справедливо $Q_n \approx (N/Z)Q_p$ [2], мы можем получить, что величина $W_q Q^{TW} \approx 5$ мГц. По порядку величины это значение близко к полученному для HfF⁺ [55] для метастабильного возбужденного состояния $^3\Delta_1$.

Как можно видеть, величина предполагаемого эффекта составляет несколько мГц. Для другого молекулярного эксперимента с ВаF экспериментальная чувствительность к ядерному спин-независимому эффекту нарушения пространственной четности достигала нескольких Гц [6]. С другой стороны, для эксперимента по измерению T,P-нечетных эффектов на молекуле HfF⁺ чувствительность (статистическая) была менее 1 мГц [68].

Результаты данного исследования были опубликованы в работе [69].

4 Среднеквадратические зарядовые радиусы изотопов таллия

4.1 Теория

При исследовании изотопических сдвигов в атоме таллия была использована следующая параметризация для изотопического сдвига энергий переходов $\Delta\nu^{A',A} = \nu^{A'} - \nu^A$:

$$\Delta\nu^{A',A} = (k_{\text{NMS}} + k_{\text{SMS}})\left(\frac{1}{M^{A'}} - \frac{1}{M^A}\right) + F\delta\langle r^2 \rangle^{A',A}. \quad (32)$$

Здесь k_{NMS} , k_{SMS} – факторы нормального и специфического массовых сдвигов, F – фактор полевого сдвига, M^A and $M^{A'}$ – массы изотопов с массовыми номерами A and A' , $\delta\langle r^2 \rangle^{A',A} = \langle r^2 \rangle^{A'} - \langle r^2 \rangle^A$ разность среднеквадратических зарядовых радиусов изотопов. Константа полевого сдвига F определялась как производная $F = \partial\nu/\partial\langle r^2 \rangle$ в точке $\sqrt{\langle r^2 \rangle} = 5.4759$ фм, соответствующей ^{205}Tl [70], где ν – энергия рассматриваемого перехода. Константы отдачи ядра k_{NMS} и k_{SMS} могут быть вычислены как средние значения следующих операторов [71–74]:

$$H_{\text{NMS}} = \frac{1}{2M} \sum_i (\vec{p}_i^2 - \frac{\alpha Z}{r_i} \left[\vec{\alpha}_i + \frac{(\vec{\alpha}_i \cdot \vec{r}_i) \vec{r}_i}{r_i^2} \right] \cdot \vec{p}_i), \quad (33)$$

$$H_{\text{SMS}} = \frac{1}{2M} \sum_{i \neq k} (\vec{p}_i \cdot \vec{p}_k - \frac{\alpha Z}{r_i} \left[\vec{\alpha}_i + \frac{(\vec{\alpha}_i \cdot \vec{r}_i) \vec{r}_i}{r_i^2} \right] \cdot \vec{p}_k), \quad (34)$$

где Z – число протонов, $\vec{\alpha}_i$ это матрица Дирака отвечающая i -ому электрону, \vec{r}_i – координата i -ого электрона. Отметим, что H_{SMS} является двухэлектронным оператором.

4.2 Детали расчетов

Таблица 5: Структура базисных наборов использованных в расчетах атома Tl. Базисы указаны в порядке уменьшения их качества.

Базис	Функции
Lbas	44s, 40p, 25d, 16f, 10g, 5h, 2i
MbasExt	33s, 29p, 22d, 13f, 4g, 1h
Mbas	33s, 29p, 20d, 12f, 4g, 1h
Sbas	24s, 20p, 14d, 9f, 1g

Для расчета электронных факторов в атоме Tl была разработана расчетная схема, аналогичная использованной для изучения других свойств тяжелых атомов и молекул в работах [75–79]. На первом шаге в основном расчете использовался релятивистский метод связанных кластеров с однократными, двухкратными и пертурбативными трехкратными кла-

стерными амплитудами, CCSD(T), с гамильтонианом Дирака-Кулона. В этом расчете учитывалась корреляция всех 81 электрона в таллии. В расчетах полевого и нормального массового факторов использовался неконтрактированный базис AE4Z [60, 80, 81] с добавлением нескольких диффузных функций. Этот базис обозначен как Lbas. Его структура представлена в Таблице 5. В расчетах специфического массового сдвига был использован увеличенный базис AE3Z [60, 80, 81]. Этот базис обозначен в Таблице 5 как MbasExt. На следующем шаге были вычислены поправки к величинам полевого и массового сдвигов полученным на первом шаге. Первая поправка – это поправка на более высокие порядки корреляции электронов. Для ее вычисления была проделана серия вычислений, в которой вдобавок к модели CCSD(T), были также использованы методы CCSDT (метод связанных кластеров с однократными, двухкратными и итеративными трехкратными кластерными амплитудами) и CCSDT(Q) (метод связанных кластеров с однократными, двухкратными, трехкратными и пертурбативными четырехкратными кластерными амплитудами) [82, 83]. Эта серия вычислений была проведена для 21 валентного электрона таллия с использованием увеличенного базиса AE3Z, Mbas (см. Таблицу 5). Для оценки погрешности мы провели аналогичные вычисления в более маленьком базисе Sbas, основанном на базисе AE2Z. Далее, мы оценили поправку на базис для расчета фактора SMS как разность между значениями фактора SMS вычисленного в базисе Lbas и MbasExt в рамках метода CCSD с учетом корреляции всех электронов. Эффект учета межэлектронного гаунтовского взаимодействия был оценен как разность результатов полученных в расчетах с гамильтонианом Дирака-Кулона-Гаунта и гамильтонианом Дирака-Кулона на уровне самосогласованного поля (SCF) для факторов k_{NMS} и k_{SMS} и на уровне FS-CCSD для фактора F . В FS-CCSD расчете был использован двухкомпонентный гамильтониан в рамках приближения X2C [84]. Далее, для фактора полевого сдвига были рассмотрены также следующие поправки. Мы оценили вклад оставшейся части (запаздывания) независящего от частоты взаимодействия Брейта на уровне SCF с использованием программы nFD [85–87]. Все вычисления упомянутые выше были сделаны в рамках гауссовой модели распределения зарядовой плотности ядра [88]. Для учета более реалистичного распределения мы ввели поправку на модель распределения заряда, рассчитанную как разность между величинами полевого фактора полученного для фермиевской и гауссовой моделей распределения заряда в рамках метода Дирака-Хартри-Фока [85–87].

Для расчета матричных элементов операторов (33) и (34) был использован код разработанный в [89]. Для корреляционных расчетов свойств была использована теорема Гельмана-Фейнмана. Релятивистские расчеты электронной структуры атома Tl были проведены в локально модифицированных версиях программных пакетов DIRAC [44, 90], MRCC [83, 91, 92] и Exr-T [64, 65].

Отметим, что для учета эффектов, связанных с ядерной структурой (таких как ядерная деформация или поляризация [12, 93, 94]), необходимо добавление новых членов в уравнение (32). В данной работе мы не рассматривали такие вклады.

Таблица 6: Рассчитанные значения фактора полевого сдвига F (в ГГц/фм²) и их погрешности для переходов $6p^2P_{3/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$, $6p^2P_{1/2} \rightarrow 6d^2D_{3/2}$ и $6p^2P_{1/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$ в атоме Tl.

Переход	$6p^2P_{3/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$ (535 нм)	$6p^2P_{1/2} \rightarrow 6d^2D_{3/2}$ (277 нм)	$6p^2P_{1/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$ (378 нм)
Вклады:			
81e-CCSD(T)	16.07	9.59	15.17
21e-CCSDT–21e-CCSD(T)	–0.02	–0.09	–0.02
21e-CCSDT(Q)–21e-CCSDT	–0.02	–0.07	–0.04
Гаунт (FS-CCSD)	–0.11	–0.08	–0.10
Брейт (запаздывание)	0.01	0.01	0.01
Модель распределения заряда	0.22	0.13	0.21
Погрешности:			
Базис	0.11	0.39	0.05
Корреляция (остовные электроны)	0.02	0.04	0.04
Корреляция (валентные электроны)	0.02	0.07	0.04
Наложение корреляции и базиса	0.01	0.01	0.01
Брейт	0.01	0.01	0.01
Модель распределения заряда	0.22	0.13	0.21
КЭД	0.20	0.13	0.20
Итоговое значение	16.15(32)	9.50(44)	15.22(30)
Другие расчеты			
SCDF ^a [29, 95]	17.58 ^b	11.90 ^b	16.69 ^b
SCDF ^a [33, 96]	17.77 ^c		
MBPT ^d [97]	20.75 ^c		20.66 ^c
CC ^e [98]	15.65		14.35
Качественные оценки			
Работа [20]	16.88 ^c		
Работа [98]	15.97(63)		15.17(63)

^aОдноконфигурационный метод Дирака-Фока.

^bЗдесь приведены величины фактора F' из Таблицы 5 в работе [29] так как они соответствуют определению фактора F в уравнении (32).

^cЭти электронные факторы были получены умножением факторов “ F ” из соответствующих работ на множитель 0.938 [20] в связи с разным определением фактора F в соответствующих работах и в данном исследовании.

^dМногочастичная теория возмущений, см. [97].

^eВариант метода связанных кластеров с однократными и двухкратными кластерными амплитудами см. [98].

4.3 Результаты

Рассчитанные электронные факторы F , k_{NMS} , k_{SMS} и $k_{\text{MS}} = k_{\text{NMS}} + k_{\text{SMS}}$ и их погрешности для всех трех рассмотренных электронных переходов представлены в Таблицах 6 и 7.

Как можно видеть из Таблицы 6, эффекты электронной корреляции за рамками приближения CCSD(T) малы для полевого фактора F . Вклад межэлектронного взаимодействия Гаунта в фактор F составляет менее 1%, тогда как вклад оставшейся части взаимодействия Брейта еще почти на порядок меньше. Поправка на модель распределения заряда также составляет порядка 1%. Вычисление факторов массового сдвига, в частности k_{SMS} , представляет собой более сложную задачу (см. Таблицу 7). Вклад четырехкратных кластерных амплитуд по теории возмущений вычисленный как разность значений на уровне CCSDT(Q) и на уровне CCSDT (см. строку “21e-CCSDT(Q)–21e-CCSDT”) имеет довольно большое значение для фактора k_{SMS} , тогда как для k_{NMS} он мал для всех трех переходов. Поправка на гаунтовское взаимодействие значительна для k_{NMS} и k_{SMS} . Тем не менее, как можно видеть, вклады взаимодействия Гаунта для факторов NMS и SMS для переходов $6p^2P_{3/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$ и

Таблица 7: Рассчитанные значения и теоретические погрешности факторов k_{NMS} и k_{SMS}^a (в ГГц·а.е.) и их сумма k_{MS} для переходов $6p^2P_{3/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$, $6p^2P_{1/2} \rightarrow 6d^2D_{3/2}$ и $6p^2P_{1/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$ в атоме Tl.

Переход	$6p^2P_{3/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$ (535 нм)			$6p^2P_{1/2} \rightarrow 6d^2D_{3/2}$ (277 нм)			$6p^2P_{1/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$ (378 нм)		
	k_{NMS}	k_{SMS}	k_{MS}	k_{NMS}	k_{SMS}	k_{MS}	k_{NMS}	k_{SMS}	k_{MS}
81e-CCSD(T)	-322	185	-137	-586	-33	-619	-437	144	-293
21e-CCSDT-21e-CCSD(T)	-10	12	2	-13	15	2	-14	12	-1
21e-CCSDT(Q)-21e-CCSDT	1	13	13	4	17	20	4	26	30
Поправка на базис	-	-12	-12	-	54	54	-	-15	-15
Гаунт (SCF)	8	-9	-2	-10	-22	-32	26	-23	4
					Вклады:				
Базис	1	12		7	54		0	15	
Корреляция (остовные электроны)	5	26		4	30		5	22	
Корреляция (валентные электроны)	1	13		4	17		4	26	
Наложение корреляции и базиса	3	12		1	15		3	15	
Гаунт	8	9		10	22		26	23	
					Погрешности:				
Итоговое значение	-323(10)	188(35)	-135(36)	-605(14)	30(69)	-575(71)	-421(27)	145(46)	-275(54)
Другие расчеты									
МВРТ ^b [97]		-330 ^c						160 ^c	
HF ^d [99]	-374	333							

^a Дополнительно мы вычислили величины массового сдвига для $^{203,205}\text{Tl}$ ($\Delta\nu_{\text{MS}}^{203,205}$) чтобы проиллюстрировать вклад эффекта отдачи ядра в полную величину IS. Были получены значения -6.5 МГц, -27.5 МГц и -13.2 МГц для переходов $6p^2P_{3/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$, $6p^2P_{1/2} \rightarrow 6d^2D_{3/2}$ и $6p^2P_{1/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$, соответственно.

^b Многочастичная теория возмущений, см. [97].

^c В работе [97] авторы утверждают, что полученные ими теоретические значения k_{SMS} ненадежны. Они предлагают использовать оценку $k_{\text{SMS}} = (0 \pm 1.5) \times k_{\text{NMS}}$.

^d Метод "Хартри-Фока" [99].

$6p^2P_{1/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$ практически сокращают друг друга и почти не дают вклада в сумму k_{MS} для этих двух переходов.

В данной работе были рассмотрены следующие возможные вклады в теоретическую погрешность вычисленных электронных факторов:

1. Погрешность связанная с неполнотой базисного набора для факторов F и k_{NMS} была рассчитана как разность значений полученных в рамках приближения CCSD(T) в базисах Lbas и Mbas. Для фактора k_{SMS} эта погрешность была оценена как разность значений полученных в рамках приближения CCSD в базисах Lbas и MbasExt. Этот вклад в погрешность указан в строчке "Базис" в Таблицах 6 и 7.

2. Погрешность связанная с неполным учетом корреляции шестидесяти остовных ($1s...4f$) электронов таллия была рассчитана как разность между вкладами неитеративных трехкратных кластерных амплитуд (Т) для корреляционных расчетов с 81 электроном и 21 валентным электроном. Эта разница соответствует вкладу трехкратных кластерных амплитуд остовных электронов в величины электронных факторов. Мы предполагаем, что вклад более высоких порядков эффекта электронной корреляции для остовных электронов не будет превышать полученную оценку. Этот вклад в погрешность указан в строчке "Корреляция (остовные электроны)" в Таблицах 6 и 7.

3. Погрешность связанная с учетом эффектов электронной корреляции за рамками модели CCSDT(Q) для 21 валентного электрона была рассчитана как разность значений полученных в приближениях CCSDT(Q) и CCSDT в корреляционных расчетах 21 электрона в базисе Mbas. Этот вклад в погрешность указан в строчке "Корреляция (валентные электроны)" в

Таблицах 6 и 7.

4. Мы также оценили незначительный эффект наложения (интерференции) размера базисного набора и высоких порядков учета электронной корреляции (т.е. корреляционные эффекты за рамками приближения CCSD(T)) для 21 валентного электрона. Для этого мы сравнили вклады высоких порядков электронной корреляции полученные в базисах Mbas и Sbas. Этот вклад в погрешность указан в строчке “Наложение корреляции и базиса” в Таблицах 6 и 7.

5. Величина поправки на вторую часть брейтовского взаимодействия (запаздывание) в Таблице 6 и величина поправки на взаимодействие Гаунта в Таблице 7 были взяты в качестве соответствующих погрешностей факторов F , k_{NMS} и k_{SMS} .

6. Величина поправки на модель распределения заряда в ядре в Таблице 6 была взята в качестве погрешности фактора полевого сдвига.

7. Мы также оценили еще один источник погрешности для фактора полевого сдвига: вклад квантово-электродинамических эффектов (КЭД). Согласно оценкам в рамках подхода разработанного в [100], вклад эффекта вакуумной поляризации (в приближении Юлинга) составляет 1.3% от величины фактора F . Для таллия не было проведено КЭД расчетов вклада так называемой собственной энергии в фактор полевого сдвига. Тем не менее, согласно работе [101], в окрестности $Z=82$ есть довольно большое сокращение вкладов вакуумной поляризации и собственной энергии. Полный вклад КЭД эффектов в фактор FS в литиеподобном Th имеет величину порядка 0.5%-0.7% [93]. Мы предполагаем, что в нашем случае должна наблюдаться похожая картина. В связи с этим, мы считаем, что для нейтрального таллия вклад неучтенных эффектов квантовой электродинамики не должен превышать полученных оценок для вклада вакуумной поляризации. Это число мы включаем в погрешность для полевого фактора.

Итоговая погрешность для всех факторов была рассчитана как корень из суммы квадратов погрешностей (1)–(7).

Как видно из Таблицы 7, для всех рассмотренных электронных переходов абсолютное значение фактора k_{SMS} меньше чем k_{NMS} . Тем не менее, основной вклад в погрешность константы массового сдвига k_{MS} дает погрешность k_{SMS} . Наибольший вклад в погрешность фактора k_{SMS} для электронных переходов $6p^2P_{1/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$ и $6p^2P_{3/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$ дает неполный учет корреляционных эффектов. Для перехода $6p^2P_{1/2} \rightarrow 6d^2D_{3/2}$ основными источниками погрешности k_{SMS} являются неполный учет электронной корреляции и неполнота базиса, что приводит к большой относительной погрешности этого фактора. Однако, абсолютная величина фактора k_{SMS} для этого перехода более чем на порядок меньше фактора нормального массового сдвига, поэтому относительная погрешность фактора массового сдвига k_{MS} для перехода $6p^2P_{1/2} \rightarrow 6d^2D_{3/2}$ не превышает относительной погрешности этого фактора для двух других рассмотренных переходов.

Как видно из Таблицы 6, полученные значения полевого фактора F для переходов $6p^2P_{3/2} \rightarrow$

$7s^2S_{1/2}$ and $6p^2P_{1/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$ соотносятся с теоретически рассчитанными и качественно оцененными величинами из работы [98]. Стоит отметить, что вклады NMS и SMS для перехода $6p^2P_{3/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$ только частично компенсируют друг друга вопреки утверждению, сделанному в работе [33] основываясь на оценках в рамках метода “Хартри-Фока”.

Для проверки результатов наших вычислений значений и погрешностей электронных факторов мы сравнили теоретическое значение отношения $k = F_{277 \text{ nm}}/F_{535 \text{ nm}}$ с его экспериментальной величиной, которая была получена при построении графика Кинга в [37]: $k_{\text{theor}} = 0.588(29)$, $k_{\text{expt}} = 0.577(9)$. Совпадение значений в рамках погрешности свидетельствует о правильности теоретического подхода (отметим, что в рамках одноконфигурационного метода Дирака-Фока $k_{\text{theor}} = 0.677$ [95]). Построение графика Кинга также дает возможность сравнить экспериментальную и теоретическую величины следующей комбинации факторов полевого и массового сдвигов:

$$s = k_{\text{MS}}^{277 \text{ nm}} - \frac{F_{277 \text{ nm}}}{F_{535 \text{ nm}}} k_{\text{MS}}^{535 \text{ nm}}. \quad (35)$$

Наши расчеты дают значение $s_{\text{theor}} = -490(70)$ GHz · u, которое также хорошо соотносится с экспериментальным параметром графика Кинга $s_{\text{expt}} = -540(330)$ GHz · u [37].

Используя наши теоретические значения электронных факторов можно вычислить изменения среднеквадратичных зарядовых радиусов $\delta\langle r^2 \rangle$ всех изотопов, для которых имеются данные по величинам изотопических сдвигов рассмотренных нами электронных переходов. Для данных по электронному переходу длиной волны 277 нм при интерпретации экспериментальных данных возможны два варианта: можно использовать чисто теоретическое значение полевого фактора F [9.50(44) ГГц/фм²] или учесть отношение факторов F из анализа графика Кинга, которое имеет меньшую погрешность, и взять значение $F_{277} = F_{535} k_{\text{expt}} = 9.32(23)$ ГГц/фм². Мы выбрали второй вариант, поскольку он дает меньшую теоретическую погрешность для значений $\delta\langle r^2 \rangle$. Результаты наших расчетов приведены в Таблице 8. Экспериментальные погрешности приведены в круглых скобках, теоретические погрешности связанные с вычисленными погрешностями F , k_{NMS} и k_{SMS} приведены в фигурных скобках. Мы также приводим значения $\delta\langle r^2 \rangle$ полученные в работах [37, 38] с использованием старых значений факторов FS и MS.

Как можно видеть, для наиболее экзотических изотопов ($A < 186$) теоретические погрешности становятся сопоставимы с экспериментальными. Для всех изотопов теоретические погрешности $\delta\langle r^2 \rangle$ составляют менее 2.6%. Точность наших вычислений как минимум не хуже достигнутой в расчетах IS в таких тяжелых элементах как радий [94] и франций [23]. Разница вычисленных значений среднеквадратических зарядовых радиусов и значений приводимых в литературе составляет порядка 5%. Формально эта разница входит в теоретическую погрешность, которая была приписана значениям $\delta\langle r^2 \rangle$, извлеченным из экспериментальных данных в работах [37, 38]. Тем не менее, оценка теоретических погрешностей в этих работах [37, 38]

Таблица 8: Вычисленные значения $\delta\langle r^2 \rangle$ для цепочки изотопов атома Tl, извлеченные из экспериментальных данных по IS для трех рассмотренных переходов в [37, 38] и в данном исследовании. Погрешность указанная в круглых скобках проистекает из экспериментальной погрешности измерения величины IS, погрешность указанная в фигурных скобках – теоретическая. При наличии различных экспериментальных данных для одного и того же изотопа, выбирались те данные которые имеют наименьшую погрешность.

A	I	$\delta\langle r^2 \rangle$, фм ² [37, 38]	$\delta\langle r^2 \rangle$, фм ²	A	I	$\delta\langle r^2 \rangle$, фм ² [37, 38]	$\delta\langle r^2 \rangle$, фм ²
208g	5	0.183(13){13}	0.1919(130){38} ^a	192m	7	-0.6358(6){450}	-0.6681(6){130} ⁱ
207g	1/2	0.1048(2){70}	0.1100(2){22} ^b	191g	1/2	-0.6544(7){460}	-0.6878(7){140} ⁱ
205g	1/2	0	0	191m	9/2	-0.4899(6){340}	-0.5158(6){100} ⁱ
204g	2	-0.0635(71){40}	-0.0667(74){13} ^c	190g	2	-0.7063(4){490}	-0.7424(4){150} ⁱ
203g	1/2	-0.10321(2){700}	-0.10840(3){220} ^d	190m	7	-0.7223(5){510}	-0.7591(5){150} ⁱ
202g	2	-0.1834(71){130}	-0.1926(74){38} ^c	189m	9/2	-0.5543(41){390}	-0.5837(43){120} ^e
201g	1/2	-0.2077(9){150}	-0.2182(9){43} ^e	188m	7	-0.8134(5){570}	-0.8549(5){170} ⁱ
200g	2	-0.2979(71){210}	-0.3129(74){62} ^c	187m	9/2	-0.616(31){43}	-0.650(32){17} ^h
199g	1/2	-0.3116(71){220}	-0.3275(74){65} ^c	186m1	7	-0.9324(15){650}	-0.9799(15){200} ^k
198g	2	-0.4035(71){290}	-0.4239(74){84} ^f	186m2	10	-0.719(23){50}	-0.758(24){20} ^h
198m	7	-0.3804(71){270}	-0.3998(74){80} ^g	185g	1/2	-0.938(41){66}	-0.987(43){25} ^h
197g	1/2	-0.4119(71){290}	-0.4330(74){86} ^f	185m	9/2	-0.731(29){51}	-0.770(30){20} ^h
197m	9/2	-0.272(26){19}	-0.2871(270){75} ^h	184m1	2	-0.979(32){69}	-1.031(32){27} ^h
196g	2	-0.4795(5){340}	-0.5036(5){100} ⁱ	184m2	7	-0.976(24){68}	-1.027(26){27} ^l
196m	7	-0.4544(6){320}	-0.4773(6){95} ⁱ	184m3	10	-0.777(20){54}	-0.820(23){21} ^l
195g	1/2	-0.4820(71){340}	-0.5068(75){100} ^j	183g	1/2	-1.033(15){72}	-1.086(17){28} ^l
195m	9/2	-0.324(11){23}	-0.3419(120){90} ^h	183m	9/2	-0.775(15){54}	-0.818(17){22} ^l
194g	2	-0.5551(39){50}	-0.5831(5){120} ⁱ	182m1	4	-1.120(18){78}	-1.179(19){30} ^l
194m	7	-0.5481(5){380}	-0.5759(5){110} ⁱ	182m2	7	-1.123(30){78}	-1.182(33){30} ^l
193g	1/2	-0.5716(11){400}	-0.6007(12){120} ^e	181	1/2	-1.174(16){82}	-1.236(17){32} ^l
193m	9/2	-0.4111(10){290}	-0.4329(11){87} ^e	180	4	-1.254(22){88}	-1.319(24){34} ^l
192g	2	-0.6296(4){440}	-0.6616(4){130} ⁱ	179	1/2	-1.274(29){89}	-1.340(31){35} ^l

^aЭкспериментальные данные по IS взяты из работы [39]

^bЭкспериментальные данные по IS взяты из работы [26]

^cЭкспериментальные данные по IS взяты из работы [27]

^dЭкспериментальные данные по IS взяты из работы [29]

^eЭкспериментальные данные по IS взяты из работы [30]

^fЭкспериментальные данные по IS взяты из работы [32]

^gЭкспериментальные данные по IS взяты из работы [31]

^hЭкспериментальные данные по IS взяты из работы [37]

ⁱЭкспериментальные данные по IS взяты из работы [33]

^jЭкспериментальные данные по IS взяты из работы [34]

^kЭкспериментальные данные по IS взяты из работы [36]

^lЭкспериментальные данные по IS взяты из работы [38]

(7%) была основана на довольно общих соображениях и не имела под собой теоретического обоснования, аналогичного приведенному в данной работе. Кроме того, большая разница между ранее вычисленными величинами электронных F -факторов (вплоть до 30%, см. Таблицу 6) могла привести к еще большей неконтролируемой погрешности извлеченных значений $\delta\langle r^2 \rangle$. Вместе с тем в процессе вычисления значений $\delta\langle r^2 \rangle$ в работах [37, 38] не учитывался специфический массовый сдвиг для перехода $6p^2P_{3/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$. Тем не менее, как видно из Таблицы 7, при извлечении среднеквадратичных зарядовых радиусов необходимо учитывать величину фактора k_{SMS} (т.к. он сравним с величиной k_{SMS} для этого перехода).

Результаты данного исследования были опубликованы в работе [89].

5 Заключение

В первой части данной работы был исследован эффект тензорного электрон-ядерного слабого взаимодействия для электронного состояния ${}^3\Delta_1$ в молекулярном катионе ${}^{181}\text{TaO}^+$. Это взаимодействие практически полностью определяется квадрупольным распределением нейтронов в ядре ${}^{181}\text{Ta}$. Нами была оценена величина амплитуды Р-нечетного взаимодействия вызванного данным распределением. Молекула ${}^{181}\text{TaO}^+$ является крайне удобной системой с экспериментальной точки зрения, поскольку в ней работающее состояние ${}^3\Delta_1$ является основным. Нужно отметить, что другие Р-нечетные эффекты (такие как ядерный анапольный момент или слабый заряд ядра) тоже могут вносить вклад в вычисленную амплитуду в совокупности с неадиабатическими эффектами. Предыдущее исследование HfF^+ [55] показывает, что такие вклады должны быть на один-два порядка меньше чем рассмотренный эффект взаимодействия с квадрупольным моментом ядра Ta.

Кроме того, нами были проведены вычисления электронных факторов изотопического сдвига в атоме таллия с учетом высоких порядков эффекта электронной корреляции. В корреляционных расчетах мы учитывали кластерные амплитуды вплоть до четырехкратных. Насколько нам известно, в тяжелых нейтральных атомах такие высокие порядки корреляции не учитывались ранее для вычисления электронных факторов изотопического сдвига. Используя разработанную схему расчета мы уточнили значения среднеквадратических зарядовых радиусов изотопов таллия. Теоретические погрешности $\delta\langle r^2 \rangle$ были впервые систематически оценены для атома Tl и уменьшены по сравнению с приписанными ранее. Для наиболее экзотических изотопов теоретические погрешности становятся сравнимы с экспериментальными. В дальнейшем исследовании мы хотим учесть вклады ядерных эффектов, таких как деформация и поляризация ядра.

По результатам проведенной работы были опубликованы статьи [69] и [89].

6 Примечания

Расчеты электронной структуры выполнены с использованием вычислительных ресурсов федерального центра коллективного пользования "Комплекс моделирования и обработки данных для объектов MEGA-Science" в НИЦ "Курчатовский институт", <http://ckp.nrcki.ru/>.

Расчеты электронной структуры методом связанных кластеров спонсированы грантом Российского научного фонда No. 19-72-10019.

Расчеты электронных факторов спонсированы грантом Фонда развития теоретической физики и математики "БАЗИС" No. 21-1-2-47-1.

Список литературы

- [1] J. Chadwick, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character **136**, 692 (1932), <https://royalsocietypublishing.org/doi/pdf/10.1098/rspa.1932.0112>, URL <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1932.0112>.
- [2] V. V. Flambaum, V. A. Dzuba, and C. Harabati, Phys. Rev. A **96**, 012516 (2017).
- [3] I. B. Khriplovich, *Parity non-conservation in atomic phenomena* (Gordon and Breach, New York, 1991).
- [4] M. Kozlov and L. Labzowsky, J. Phys. B **28**, 1933 (1995).
- [5] M. S. Safronova, D. Budker, D. DeMille, D. F. J. Kimball, A. Derevianko, and C. W. Clark, Rev. Mod. Phys. **90**, 025008 (2018).
- [6] E. Altuntaş, J. Ammon, S. B. Cahn, and D. DeMille, Phys. Rev. Lett. **120**, 142501 (2018).
- [7] A. J. Geddes, L. V. Skripnikov, A. Borschevsky, J. C. Berengut, V. V. Flambaum, and T. P. Rakitzis, Phys. Rev. A **98**, 022508 (2018).
- [8] V. Andreev, D. Ang, D. DeMille, J. Doyle, G. Gabrielse, J. Haefner, N. Hutzler, Z. Lasner, C. Meisenhelder, B. O’Leary, et al., Nature **562**, 355 (2018).
- [9] T. Fleig, Phys. Rev. A **95**, 022504 (2017).
- [10] T. Chung, M. T. Cooper, and Y. Zhou (2021), International Symposium on Molecular Spectroscopy.
- [11] N. Stone, Atomic Data and Nuclear Data Tables **111-112**, 1 (2016), ISSN 0092-640X.
- [12] X. F. Yang, S. J. Wang, S. G. Wilkins, and R. F. Garcia Ruiz, Prog. Part. Nucl. Phys. p. 104005 (2022).
- [13] R. F. Garcia Ruiz, M. L. Bissell, K. Blaum, A. Ekström, N. Frömmgen, G. Hagen, M. Hammen, K. Hebel, J. D. Holt, G. R. Jansen, et al., Nat. Phys. **12**, 594 (2016).
- [14] R. P. De Groote, J. Billowes, C. L. Binnersley, M. L. Bissell, T. E. Cocolios, T. Day Goodacre, G. J. Farooq-Smith, D. V. Fedorov, K. T. Flanagan, S. Franchoo, et al., Nat. Phys. **16**, 620 (2020).
- [15] Á. Koszorús, X. F. Yang, W. G. Jiang, S. J. Novario, S. W. Bai, J. Billowes, C. L. Binnersley, M. L. Bissell, T. E. Cocolios, B. S. Cooper, et al., Nat. Phys. **17**, 439 (2021).

- [16] T. Day Goodacre, A. V. Afanasjev, A. E. Barzakh, B. A. Marsh, S. Sels, P. Ring, H. Nakada, A. N. Andreyev, P. Van Duppen, N. A. Althubiti, et al., *Phys. Rev. Lett.* **126**, 032502 (2021).
- [17] S. V. Pineda, K. König, D. M. Rossi, B. A. Brown, A. Incorvati, J. Lantis, K. Minamisono, W. Nörtershäuser, J. Piekarewicz, R. Powel, et al., *Phys. Rev. Lett.* **127**, 182503 (2021).
- [18] J. Z. Han, C. Pan, K. Y. Zhang, X. F. Yang, S. Q. Zhang, J. C. Berengut, S. Goriely, H. Wang, Y. M. Yu, J. Meng, et al., *Phys. Rev. Res.* **4**, 033049 (2022).
- [19] A. Barzakh, A. N. Andreyev, C. Raison, J. G. Cubiss, P. Van Duppen, S. Péru, S. Hilaire, S. Goriely, B. Andel, S. Antalic, et al., *Phys. Rev. Lett.* **127**, 192501 (2021).
- [20] G. Fricke and K. Heilig, *Nuclear Charge Radii* (Springer, Berlin, 2004).
- [21] E. W. Otten, *Nuclear Radii and Moments of Unstable Isotopes* (Springer US, Boston, MA, 1989), pp. 517–638, ISBN 978-1-4613-0713-6.
- [22] A. Papoulia, B. G. Carlsson, and J. Ekman, *Phys. Rev. A* **94**, 042502 (2016).
- [23] M. R. Kalita, J. A. Behr, A. Gorelov, M. R. Pearson, A. C. DeHart, G. Gwinner, M. J. Kossin, L. A. Orozco, S. Aubin, E. Gomez, et al., *Phys. Rev. A* **97**, 042507 (2018).
- [24] B. K. Sahoo, A. R. Vernon, R. F. G. Ruiz, C. L. Binnersley, J. Billowes, M. L. Bissell, T. E. Cocolios, G. J. Farooq-Smith, K. T. Flanagan, W. Gins, et al., *New J. Phys.* **22**, 012001 (2020).
- [25] F. P. Gustafsson, C. M. Ricketts, M. L. Reitsma, R. F. Garcia Ruiz, S. W. Bai, J. C. Berengut, J. Billowes, C. L. Binnersley, A. Borschevsky, T. E. Cocolios, et al., *Phys. Rev. A* **102**, 052812 (2020).
- [26] R. Neugart, H. H. Stroke, S. A. Ahmad, H. T. Duong, H. L. Ravn, and K. Wendt, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1559 (1985).
- [27] R. J. Hull and H. H. Stroke, *J. Opt. Soc. Am.* **51**, 1203 (1961).
- [28] A. Odintsov, *Opt. Spectrosc.* **9**, 75 (1960).
- [29] G. Hermann, G. Lasnitschka, and D. Spengler, *Z. Phys. D* **28**, 127 (1993).
- [30] J. A. Bounds, C. R. Bingham, H. K. Carter, G. A. Leander, R. L. Mlekodaj, E. H. Spejewski, and W. M. Fairbank, *Phys. Rev. C* **36**, 2560 (1987).
- [31] D. Goorvitch, H. Kleiman, and S. P. Davis, *Nucl. Phys.* **99**, 1 (1967).
- [32] S. P. Davis, H. Kleiman, D. Goorvitch, and T. Aung, *J. Opt. Soc. Am.* **56**, 1604 (1966).

- [33] R. Menges, U. Dinger, N. Boos, G. Huber, S. Schröder, S. Dutta, R. Kirchner, O. Klepper, T. Kühl, D. Marx, et al., *Z. Phys. A* **341**, 475 (1992).
- [34] D. Goorvitch, S. P. Davis, and H. Kleiman, *Phys. Rev.* **188**, 1897 (1969).
- [35] F. Buchinger, H. A. Schuessler, E. C. Benck, H. Iimura, Y. F. Li, C. Bingham, and H. K. Carter, *Hyperfine Interact.* **75**, 367–371 (1992).
- [36] H. A. Schuessler, E. C. Benck, F. Buchinger, and H. K. Carter, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **352**, 583 (1995).
- [37] A. E. Barzakh, L. K. Batist, D. V. Fedorov, V. S. Ivanov, K. A. Mezilev, P. L. Molkanov, F. V. Moroz, S. Y. Orlov, V. N. Panteleev, and Y. M. Volkov, *Phys. Rev. C* **88**, 024315 (2013).
- [38] A. E. Barzakh, A. N. Andreyev, T. E. Cocolios, R. P. de Groote, D. V. Fedorov, V. N. Fedosseev, R. Ferrer, D. A. Fink, L. Ghys, M. Huyse, et al., *Phys. Rev. C* **95**, 014324 (2017).
- [39] W. Lauth, H. Backe, M. Dahlinger, I. Klaft, P. Schwamb, G. Schwickert, N. Trautmann, and U. Othmer, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1675 (1992).
- [40] C. J. Schuler, M. Çiftan, L. C. Bradley, and H. H. Stroke, *J. Opt. Soc. Am.* **52**, 501 (1962).
- [41] D. S. Richardson, R. N. Lyman, and P. K. Majumder, *Phys. Rev. A* **62**, 012510 (2000).
- [42] B. A. Marsh, T. Day Goodacre, S. Sels, Y. Tsunoda, B. Andel, A. N. Andreyev, N. A. Althubiti, D. Atanasov, A. E. Barzakh, J. Billowes, et al., *Nat. Phys.* **14**, 1163 (2018).
- [43] DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC15 (2015), written by R. Bast, T. Saue, L. Visscher, and H. J. Aa. Jensen, with contributions from V. Bakken, K. G. Dyall, S. Dubillard, U. Ekstroem, E. Eliav, T. Enevoldsen, E. Fasshauer, T. Fleig, O. Fossgaard, A. S. P. Gomes, T. Helgaker, J. Henriksson, M. Ilias, Ch. R. Jacob, S. Knecht, S. Komorovsky, O. Kullie, J. K. Laerdahl, C. V. Larsen, Y. S. Lee, H. S. Nataraj, M. K. Nayak, P. Norman, G. Olejniczak, J. Olsen, Y. C. Park, J. K. Pedersen, M. Pernpointner, R. Di Remigio, K. Ruud, P. Salek, B. Schimmelpfennig, J. Sikkema, A. J. Thorvaldsen, J. Thyssen, J. van Stralen, S. Villaume, O. Visser, T. Winther, and S. Yamamoto (see <http://www.diracprogram.org>).
- [44] T. Saue, R. Bast, A. S. P. Gomes, H. J. A. Jensen, L. Visscher, I. A. Aucar, R. Di Remigio, K. G. Dyall, E. Eliav, E. Fasshauer, et al., *J. Chem. Phys.* **152**, 204104 (2020).
- [45] L. Visscher, E. Eliav, and U. Kaldor, *The Journal of Chemical Physics* **115**, 9720 (2001), <https://doi.org/10.1063/1.1415746>, URL <https://doi.org/10.1063/1.1415746>.

- [46] A. V. Titov and N. S. Mosyagin, *Int. J. Quantum Chem.* **71**, 359 (1999).
- [47] N. S. Mosyagin, A. V. Zaitsevskii, and A. V. Titov, *Review of Atomic and Molecular Physics* **1**, 63 (2010).
- [48] N. S. Mosyagin, A. V. Zaitsevskii, L. V. Skripnikov, and A. V. Titov, *Int. J. Quantum Chem.* **116**, 301 (2016).
- [49] A. N. Petrov, N. S. Mosyagin, T. A. Isaev, A. V. Titov, V. F. Ezhov, E. Eliav, and U. Kaldor, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 073001 (2002).
- [50] A. V. Titov, N. S. Mosyagin, A. N. Petrov, T. A. Isaev, and D. P. DeMille, *Progr. Theor. Chem. Phys.* **15**, 253 (2006).
- [51] L. V. Skripnikov and A. V. Titov, *Phys. Rev. A* **91**, 042504 (2015).
- [52] L. V. Skripnikov and A. V. Titov, *J. Chem. Phys.* **145**, 054115 (2016).
- [53] L. V. Skripnikov, A. N. Petrov, N. S. Mosyagin, A. V. Titov, and V. V. Flambaum, *Phys. Rev. A* **92**, 012521 (2015).
- [54] J. S. M. Ginges and V. V. Flambaum, *Phys. Rep.* **397**, 63 (2004).
- [55] L. V. Skripnikov, A. N. Petrov, A. V. Titov, and V. V. Flambaum, *Phys. Rev. A* **99**, 012517 (2019).
- [56] A. V. Titov, Y. V. Lomachuk, and L. V. Skripnikov, *Phys. Rev. A* **90**, 052522 (2014).
- [57] A. Zaitsevskii, N. S. Mosyagin, A. V. Stolyarov, and E. Eliav, *Phys. Rev. A* **96**, 022516 (2017).
- [58] A. Zaitsevskii and E. Eliav, *Int. J. Quantum Chem.* **118**, e25772 (2018).
- [59] K. G. Dyall, *Theor. Chem. Acc.* **117**, 491 (2007).
- [60] K. G. Dyall, *Theor. Chem. Acc.* **131**, 1217 (2012).
- [61] K. G. Dyall, *Theor. Chem. Acc.* **135**, 128 (2016).
- [62] L. V. Skripnikov and A. V. Titov, *J. Chem. Phys.* **142**, 024301 (2015).
- [63] L. V. Skripnikov, D. E. Maison, and N. S. Mosyagin, *Phys. Rev. A* **95**, 022507 (2017).
- [64] A. V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, and E. Eliav, in *Supercomputing*, edited by V. Voevodin and S. Sobolev (Springer International Publishing, Cham, 2020), vol. 1331, pp. 375–386.

- [65] A. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, and E. Eliav (2021), EXP-T, an extensible code for Fock space relativistic coupled cluster calculations (see <http://www.qchem.pnpi.spb.ru/expt>).
- [66] L. V. Skripnikov, A. V. Titov, A. N. Petrov, N. S. Mosyagin, and O. P. Sushkov, *Phys. Rev. A* **84**, 022505 (2011).
- [67] A. Sunaga and T. Fleig, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **288**, 108229 (2022), ISSN 0022-4073, URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022407322001649>.
- [68] W. B. Cairncross, D. N. Gresh, M. Grau, K. C. Cossel, T. S. Roussy, Y. Ni, Y. Zhou, J. Ye, and E. A. Cornell, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 153001 (2017).
- [69] G. Penyazkov, L. V. Skripnikov, A. V. Oleynichenko, and A. V. Zaitsevskii, *Chemical Physics Letters* **793**, 139448 (2022), ISSN 0009-2614, URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261422001154>.
- [70] I. Angeli and K. Marinova, *At. Data Nucl. Data Tables* **99**, 69 (2013).
- [71] V. M. Shabaev, *Theor. Math. Phys.* **63**, 588 (1985).
- [72] C. W. P. Palmer, *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **20**, 5987 (1987).
- [73] V. M. Shabaev, *Sov. J. Nucl. Phys.* **47**, 69 (1988).
- [74] V. Shabaev and A. Artemyev, *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **27**, 1307 (1994).
- [75] L. V. Skripnikov, *J. Chem. Phys.* **145**, 214301 (2016).
- [76] S. D. Prosnjak and L. V. Skripnikov, *Phys. Rev. C* **103**, 034314 (2021).
- [77] L. V. Skripnikov, *J. Chem. Phys.* **153**, 114114 (2020).
- [78] S. D. Prosnjak, D. E. Maison, and L. V. Skripnikov, *J. Chem. Phys.* **152**, 044301 (2020).
- [79] L. V. Skripnikov, A. V. Titov, and V. V. Flambaum, *Phys. Rev. A* **95**, 022512 (2017).
- [80] K. G. Dyall, *Theor. Chem. Acc.* **99**, 366 (1998).
- [81] K. G. Dyall, *Theor. Chem. Acc.* **115**, 441 (2006).
- [82] M. Kállay and J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **123**, 214105 (pages 13) (2005).

- [83] M. Kállay, P. R. Nagy, D. Mester, Z. Rolik, G. Samu, J. Csontos, J. Csóka, P. B. Szabó, L. Gyevi-Nagy, B. Hégyel, I. Ladjánszki, L. Szegedy, B. Ladóczki, K. Petrov, M. Farkas, P. D. Mezei, and á. Ganyecz: The MRCC program system: Accurate quantum chemistry from water to proteins, *J. Chem. Phys.* **152**, 074107 (2020); MRCC, a quantum chemical program suite written by M. Kállay, P. R. Nagy, D. Mester, Z. Rolik, G. Samu, J. Csontos, J. Csóka, P. B. Szabó, L. Gyevi-Nagy, B. Hégyel, I. Ladjánszki, L. Szegedy, B. Ladóczki, K. Petrov, M. Farkas, P. D. Mezei, and á. Ganyecz. See www.mrcc.hu.
- [84] J. Sikkema, L. Visscher, T. Saue, and M. Iliáš, *J. Chem. Phys.* **131**, 124116 (2009).
- [85] I. I. Tupitsyn, G. B. Deyneka, and V. F. Bratzev (1977–2002), HFD, a program for atomic finite-difference four-component Dirac-Hartree-Fock calculations on the base of the HFD code [86].
- [86] V. F. Bratzev, G. B. Deyneka, and I. I. Tupitsyn, *Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser.* **41**, 173 (1977).
- [87] I. I. Tupitsyn (2003), HFDB, a program for atomic finite-difference four-component Dirac-Hartree-Fock-Breit calculations written on the base of the HFD code [86].
- [88] O. Visser, P. Aerts, D. Hegarty, and W. Nieuwpoort, *Chem. Phys. Lett.* **134**, 34 (1987).
- [89] G. Penyazkov, S. D. Prosnjak, A. E. Barzakh, and L. V. Skripnikov, *The Journal of Chemical Physics* **158** (2023), ISSN 0021-9606, 114110, https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/doi/10.1063/5.0142202/16791667/114110_1, URL <https://doi.org/10.1063/5.0142202>.
- [90] DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC19 (2019), written by A. S. P. Gomes, T. Saue, L. Visscher, H. J. Aa. Jensen, and R. Bast, with contributions from I. A. Aucar, V. Bakken, K. G. Dyall, S. Dubillard, U. Ekstroem, E. Eliav, T. Enevoldsen, E. Fasshauer, T. Fleig, O. Fossgaard, L. Halbert, E. D. Hedegaard, T. Helgaker, J. Henriksson, M. Ilias, Ch. R. Jacob, S. Knecht, S. Komorovsky, O. Kullie, J. K. Laerdahl, C. V. Larsen, Y. S. Lee, H. S. Nataraj, M. K. Nayak, P. Norman, M. Olejniczak, J. Olsen, J. M. H. Olsen, Y. C. Park, J. K. Pedersen, M. Pernpointner, R. Di Remigio, K. Ruud, P. Salek, B. Schimmelpfennig, B. Senjean, A. Shee, J. Sikkema, A. J. Thorvaldsen, J. Thyssen, J. van Stralen, M. L. Vidal, S. Villaume, O. Visser, T. Winther, and S. Yamamoto (see <http://diracprogram.org>).
- [91] M. Kállay and P. R. Surján, *J. Chem. Phys.* **115**, 2945 (2001).
- [92] M. Kállay, P. G. Szalay, and P. R. Surján, *J. Chem. Phys.* **117**, 980 (2002).

- [93] N. A. Zubova, Y. S. Kozhedub, V. M. Shabaev, I. I. Tupitsyn, A. V. Volotka, G. Plunien, C. Brandau, and T. Stöhlker, *Phys. Rev. A* **90**, 062512 (2014).
- [94] L. W. Wansbeek, S. Schlessler, B. K. Sahoo, A. E. L. Dieperink, C. J. G. Onderwater, and R. G. E. Timmermans, *Phys. Rev. C* **86**, 015503 (2012).
- [95] B. Fricke (1991), private communication cited in Ref. [18].
- [96] B. Fricke (1984), private communication cited in Ref. [22].
- [97] A. C. Hartley and A. M. Martensson-Pendrill, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24**, 1993 (1991).
- [98] A.-M. Mårtensson-Pendrill, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2184 (1995).
- [99] M. Wilson (1988), private communication cited in Ref. [22].
- [100] L. V. Skripnikov, *J. Chem. Phys.* **154**, 201101 (2021).
- [101] V. A. Yerokhin, *Phys. Rev. A* **83**, 012507 (2011).