

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ПЕТЕРБУРГСКИЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ  
ИМ.Б.П. КОНСТАНТИНОВА НАЦИОНАЛЬНОГО  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

На правах рукописи

Просняк Сергей Дмитриевич

**Квантово-механическое изучение атомно-молекулярных  
систем для анализа свойств ядер**

Научная специальность 1.3.3. Теоретическая физика

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
Скрипников Леонид Владимирович  
канд. физ.-мат. наук

Санкт-Петербург

2024

# Оглавление

<b>Введение</b> . . . . .	4
<b>Глава 1. Моделирование электронной структуры</b> . . . . .	24
1.1. Метод Дирака – Хартри – Фока . . . . .	24
1.2. Метод связанных кластеров . . . . .	26
1.3. Расчёт свойств методом конечного поля . . . . .	29
<b>Глава 2. Поправка на конечное распределение намагниченности ядра к сверхтонкой структуре</b> . . . . .	30
2.1. Общие теоретические сведения . . . . .	31
2.1.1. Сверхтонкое расщепление в спектре водородоподобных ионов . . . . .	31
2.1.2. Сверхтонкая структура в спектре нейтральных атомов .	35
2.1.3. Сверхтонкая магнитная аномалия . . . . .	39
2.1.4. Вклад эффекта Бора – Вайскопфа в константу экраниро- вания ядерного магнитного момента . . . . .	42
2.2. Расчёт поправки на конечное распределение намагниченности для атома таллия . . . . .	44
2.2.1. Детали расчётов . . . . .	44
2.2.2. Водородоподобный ион таллия . . . . .	47
2.2.3. Сверхтонкая структура в нейтральном атоме таллия . . .	48
2.3. Учёт вклада конечного распределения намагниченности в кон- станту экранирования ЯМР для молекулярного аниона $\text{ReO}_4^-$ . .	60
<b>Глава 3. Изотопический сдвиг в атомных спектрах</b> . . . . .	62
3.1. Общие теоретические сведения . . . . .	63
3.2. Тестирование разработанных методов расчёта . . . . .	64

3.3.	Атом Au . . . . .	66
3.3.1.	Детали расчётов . . . . .	66
3.3.2.	Результаты . . . . .	67
3.4.	Атом Tl . . . . .	72
<b>Глава 4. Поиск индуцированных аксионоподобными частицами</b>		
	<b><math>\mathcal{T}</math>, <math>\mathcal{P}</math>-нечётных взаимодействий в молекулах . . . . .</b>	<b>75</b>
4.1.	Общие теоретические сведения . . . . .	75
4.2.	Практическая реализация методов расчёта . . . . .	80
4.3.	Молекулярный катион HfF <sup>+</sup> . . . . .	84
4.3.1.	Детали расчётов . . . . .	84
4.3.2.	Результаты . . . . .	85
	<b>Заключение . . . . .</b>	<b>91</b>
	<b>Благодарности . . . . .</b>	<b>93</b>
	<b>Список сокращений и условных обозначений . . . . .</b>	<b>94</b>
	<b>Список литературы . . . . .</b>	<b>95</b>

## Введение

Актуальность работы. Благодаря успехам в развитии методов современной спектроскопии в последние десятилетия удалось значительно повысить точность экспериментов на атомно-молекулярных системах. В результате повысились требования и к теоретической интерпретации таких экспериментов, появилась необходимость в проведении квантово-механических расчётов на новом уровне точности. Одними из экспериментов, где такие расчёты необходимы для интерпретации результатов измерений, являются эксперименты направленные на определение ядерных магнитных дипольных моментов. Магнитные моменты ядер интересны для различных областей физики с нескольких точек зрения. Прежде всего, с помощью сравнения экспериментальных значений с результатами расчёта ядерной структуры можно проводить тестирование моделей ядра. Кроме того, значение магнитного момента необходимо для вычисления сверхтонкого расщепления в спектрах ионов, атомов и молекул. Сравнение теоретической и экспериментальной констант сверхтонкого расщепления является надёжным способом проверки точности расчёта электронной волновой функции вблизи ядра для атомов [1–5] и молекул [6–14]. Оно необходимо для оценки погрешности расчёта других величин, необходимых современной физике, но недоступных для прямого измерения. К таким величинам относятся коэффициент усиления электрического дипольного момента (ЭДМ) электрона, константа скалярно-псевдоскалярного взаимодействия, параметры индуцированного аксионоподобными частицами (АПЧ)  $\mathcal{T}$ ,  $\mathcal{P}$ -нечётного электрон-ядерного взаимодействия и другие характеристики, описывающие возможные источники нарушения  $\mathcal{T}$ ,  $\mathcal{P}$ -чётности в атомно-молекулярных системах [1, 5, 15–23]. Не менее важно знать величину магнитного момента ядра и для тестирования квантовой электродинамики (КЭД) при помощи экспериментов на многозарядных ионах [24]. Так, приведённое в стандартных таблицах ядерных данных неточ-

ное значение магнитного момента ядра  $^{209}\text{Bi}$  с заниженной погрешностью привело к так называемой „загадке сверхтонкой структуры“ [25]. Измеренная в эксперименте специальная разность, комбинация констант сверхтонкой структуры (СТС) водородоподобного и гелиеподобного ионов, подобранная так, чтобы исключить эффекты конечного размера ядра, оказалась отличной от того, что предсказывает КЭД теория для связанных состояний. Высказывались предположения, что за этим может даже скрываться „Новая Физика“. Однако, дело оказалось в том, что при определении магнитного момента ядра  $^{209}\text{Bi}$  была использована константа экранирования, вычисленная в достаточно грубом приближении, что не было учтено в итоговой погрешности. В работе [26] было предложено провести эксперимент на другой системе, для которой оказалось возможным провести надёжный теоретический расчёт. В результате, с уточнённым магнитным моментом, теоретическая и экспериментальная специальные разности совпали в пределах погрешности. Загадка благополучно разрешилась.

Одним из основных методов измерения магнитного момента для стабильных ядер является спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) с атомно-молекулярными системами [27]. Из-за того, что ядро в такой системе окружено электронами, оно оказывается частично экранированным от внешнего магнитного поля. Таким образом, для определения магнитного момента из экспериментальных данных необходимо знать константу экранирования. Для её вычисления из первых принципов необходимо проведение прецизионного квантово-химического расчёта [26, 28, 29].

В случае короткоживущих ядер проведение ЯМР эксперимента затруднительно. Однако, магнитный момент короткоживущего изотопа можно определить зная магнитный момент стабильного изотопа, а также теоретические и экспериментальные данные по сверхтонкому расщеплению в спектрах рассматриваемых атомов [30–37]. При этом, для достижения высокой точности необходимо с высокой точностью знать магнитный момент стабильного изотопа, а

также учесть сверхтонкую магнитную аномалию – специальную комбинацию сверхтонких констант и  $g$ -факторов рассматриваемых изотопов. Теоретическое вычисление данной величины является довольно сложной задачей и результат сильно зависит от выбора модели ядра и её параметров. Однако, эту проблему можно обойти, измерив сверхтонкие константы для двух электронных состояний рассматриваемых изотопов, а также вычислив для этих состояний отношение аномалий. Последняя величина получится достаточно стабильной при теоретическом вычислении в различных моделях ядра. При этом, однако, необходимо учесть эффекты межэлектронной корреляции путём проведения прецизионного квантово-химического расчёта.

Не менее интересным свойством атомного ядра является его среднеквадратичный зарядовый радиус. Эта величина широко используется при проведении различных расчётов, в том числе квантово-химических. Сравнение экспериментального значения и результата теоретических расчётов является хорошим тестом для методов моделирования структуры атомных ядер [38–41]. При этом важно, чтобы выбранный метод моделирования не только воспроизводил абсолютные величины с допустимой погрешностью, но и позволял при рассмотрении цепочки изотопов одного элемента получить наблюдаемую в экспериментах зависимость радиуса от числа нейтронов. По характеру этой зависимости в цепочке изотопов одного элемента оказывается возможным делать выводы об изменении формы и структуры ядра при изменении числа нейтронов. В качестве яркого примера можно привести цепочку изотопов ртути [42–46]. При чётном числе нейтронов ( $N = 102, 104, 106$ ) форма ядра близка к сферической, а при нечётном ( $N = 101, 103, 105$ ) сильно деформирована (параметр квадрупольной деформации  $\beta \approx 0.3$ ). В результате, зависимость зарядового радиуса от числа нейтронов получается „пилообразной“. Наблюдая похожую зависимость для какого-либо другого ядра можно будет сделать вывод, что там также существует „чередование форм“. Кроме того, зная с высокой точностью радиусы для изо-

топов некоторых элементов оказывается возможным ставить ограничения на свойства ядерной материи [47].

Для стабильных ядер существует несколько методов экспериментального определения зарядовых радиусов [48]. Однако, их применение для измерения радиусов короткоживущих ядер на данный момент затруднительно. В этом случае, основным методом определения зарядовых радиусов является проведение экспериментов по измерению изотопических сдвигов в оптических спектрах нейтральных атомов. Для определения радиусов из полученных данных необходим прецизионный квантово-химический расчёт констант полевого и массового сдвигов.

Ещё одним интересным для физики свойством ядра является его чувствительность к аксионам и аксионоподобным частицам. Эти гипотетические частицы могут быть решением для многих неразгаданных задач. Так, они возникают в решении Печчеи – Квинн сильной  $CP$  проблемы [49–51] и различных компактификациях теории струн [52, 53]. Кроме того, эти частицы являются популярными кандидатами на роль темной материи [54–56], а также могут быть источником нарушения  $T$ ,  $P$ -чётности в атомно-молекулярных системах. В связи с этим, их поиску посвящено множество теоретических и экспериментальных работ. Сводка ограничений на свойства аксионов и аксионоподобных частиц, полученных в лабораторных и астрофизических экспериментах может быть найдена в работе [57]. Одними из экспериментов, в которых можно поставить ограничение на константу взаимодействия ядра с АПЧ являются эксперименты по поиску ЭДМ электрона [58]. Если точнее, то из экспериментальных данных можно поставить ограничение на произведение констант взаимодействия АПЧ с ядром и АПЧ с электроном. Для этого, однако, необходимо с помощью методов квантовой химии вычислить молекулярные параметры этого взаимодействия, определяемые электронной структурой используемой в эксперименте молекулы.

### Степень разработанности темы исследования.

Впервые вклад конечного распределения заряда ядра в константу сверхтонкого расщепления был рассмотрен в работе [59]. Затем в работе Бора и Вайскопфа [60] был теоретически исследован вклад, обусловленный конечным распределением намагниченности по ядру. Благодаря этим поправкам прямая пропорциональность между константами сверхтонкого расщепления и ядерными  $g$ -факторами нарушается. Данный эффект широко известен как сверхтонкая магнитная аномалия. Зачастую при недостаточно высокой точности измерения констант сверхтонкого расщепления этим эффектом пренебрегают. Однако, на данный момент для ряда систем такое приближение уже не всегда является достаточно точным. Как было упомянуто выше, прямой теоретический расчёт аномалии достаточно затруднителен [61]. В связи с этим, в работах [30, 62] был предложен метод определения магнитного момента короткоживущего изотопа с помощью магнитного момента стабильного изотопа, не требующий расчёта самой аномалии. Тем не менее, для применения этого метода требуется вычисление отношения аномалий для двух электронных состояний, а также измерение констант сверхтонкого расщепления двух изотопов в рассматриваемых электронных состояниях. Для изотопов таллия такой подход был применен, например, в работе [33]. Ещё одной задачей в данной работе стал учёт вклада эффекта конечного распределения намагниченности ядра в константу экранирования ядерного магнитного момента в ЯМР эксперименте. Насколько нам известно, ранее данный эффект в рамках прецизионного расчёта методом связанных кластеров нигде не рассматривался.

Благодаря развитию спектроскопии удалось значительно повысить точность измерения изотопических сдвигов в оптических спектрах нейтральных атомов. Современные экспериментальные методы позволяют измерить их с относительной погрешностью от 0.05% до 2% в зависимости от рассматриваемого элемента (см., например, работы [38–40, 63, 64]). Однако, для определения заря-



довых радиусов из экспериментальных данных требуются константы полевого и массового сдвигов. В результате, требования к точности вычисления этих констант возросли, появилась необходимость в проведении квантово-механических расчётов с детальным анализом погрешности. Тем не менее, для множества элементов при интерпретации эксперимента используются значения, где погрешность вообще не указана. Эмпирическая оценка погрешности для константы полевого сдвига, а именно „от 10% до 30%“, предложенная Оттенем [65], значительно превышает достигнутую экспериментальную погрешность. Массовый сдвиг во многих случаях оценивается только качественно [48], а его погрешность может превышать 100%. И хотя такая точность вычисления констант не меняет качественно физической картины при рассмотрении изотопических цепочек, точность оказывается важна в других случаях, например, при рассмотрении изотонических цепочек. В результате, появилась необходимость в разработке методов расчёта констант изотопического сдвига с соответствующей современному эксперименту точностью и строгим анализом теоретической погрешности.

Ещё одной задачей данной диссертации стала новая интерпретация экспериментов по поиску нарушающего  $\mathcal{T}$ ,  $\mathcal{P}$ -чётность ЭДМ электрона в атомах и молекулах в терминах ограничений на произведение констант взаимодействия АПЧ с ядром и с электроном. Впервые эксперимент по поиску ЭДМ электрона с нейтральными атомами был предложен Солпитером в работе [66]. Затем в работах [67, 68] было установлено, что наблюдаемый эффект может быть усилен в тяжёлых атомах. На данный момент было проведено множество экспериментов с различными атомами и молекулами [1]. Обнаружить ненулевой ЭДМ не удалось, однако по мере их проведения ограничение на ЭДМ становилось всё более строгим. Наиболее точное на сегодняшний день ограничение на ЭДМ электрона было установлено в работе [69] с молекулярным катионом  $\text{HfF}^+$ :  $|d_e| = 4.1 \times 10^{-30} e \cdot \text{cm}$ . Как было отмечено выше, ещё одним источником нарушения  $\mathcal{T}$ ,  $\mathcal{P}$ -симметрий в атомах и молекулах могут быть электрон-ядерные

и электрон-электронные взаимодействия индуцированные аксионами и аксионоподобными частицами. Первые прямые расчёты этого эффекта для атомов и основанные на атомных расчётах оценки для молекул были проведены в работе [58]. Расчёты из первых принципов для атома  $\text{Fr}$  и молекулы  $\text{YbOH}$  были выполнены в работах [70–72]. Это позволило установить ограничения на произведение константы взаимодействия ядра с АПЧ и электрона с АПЧ для разных масс АПЧ. Отметим, что в работе [71], посвящённой исследованию молекулы  $\text{YbOH}$ , расчёты были выполнены только для масс АПЧ близких к 1 МэВ. Для некоторых моделей АПЧ этого вполне достаточно [73–75]. Тем не менее, интерес с точки зрения физики представляют все массы АПЧ [76, 77]. Обобщения методов прямого расчёта эффекта для молекул в случае АПЧ тяжелее 1 МэВ вплоть до настоящей диссертации не проводилось. Особый интерес для теоретического исследования эффекта представляет молекулярный катион  $\text{HfF}^+$ . Для этой системы прямых молекулярных расчётов нарушающего  $\mathcal{T}$ ,  $\mathcal{P}$ -чётность индуцированного АПЧ взаимодействия ранее не предпринималось.

Цели и задачи работы. Основная цель диссертационной работы заключается в развитии методов теоретического исследования атомно-молекулярных систем для анализа свойств ядер. В работе решались следующие задачи:

1. Развитие методов вычисления поправки на конечное распределение намагниченности ядра к сверхтонкому расщеплению атомов, необходимой для интерпретации экспериментов по определению магнитного дипольного момента короткоживущих ядер из спектроскопических экспериментов.
2. Развитие методов расчёта констант изотопического сдвига для нейтральных атомов, необходимых для определения зарядовых радиусов короткоживущих изотопов.

3. Моделирование  $\mathcal{T}$ ,  $\mathcal{P}$ -нечётного индуцированного аксионоподобными частицами взаимодействия в молекулах. Постановка ограничений на произведение констант взаимодействия аксионоподобных частиц с атомными ядрами и электронами.

Научная новизна работы. В работе предложены методы расчёта поправки Бора–Вайскопфа с использованием различных моделей намагниченности ядра с одновременным учётом межэлектронных корреляционных эффектов на уровне метода релятивистских связанных кластеров для нейтральных атомов. Это позволило, в частности, продемонстрировать верность гипотезы о достаточной независимости отношения сверхтонких магнитных аномалий от выбора ядерной модели на примере атома таллия. Данный факт был использован при определении магнитных моментов короткоживущих изотопов таллия. Впервые в рамках метода релятивистских связанных кластеров был учтён эффект конечного распределения намагниченности по ядру при вычислении константы экранирования ядерного магнитного момента в молекуле для задач интерпретации экспериментов по ядерному магнитному резонансу.

Методы, использовавшиеся при расчёте изотопических сдвигов в многозарядных ионах, были адаптированы для применения в нейтральных атомах с использованием высокоточных методов связанных кластеров вплоть до учёта четырёхкратных амплитуд. Это позволило провести релятивистские расчёты с одновременным учётом межэлектронной корреляции и детальным анализом теоретической погрешности.

Впервые для молекулярного катиона  $\text{HfF}^+$  из первых принципов вычислены молекулярные параметры индуцированного аксионоподобными частицами  $\mathcal{T}$ ,  $\mathcal{P}$ -нечётного взаимодействия методом релятивистских связанных кластеров. При это расчёты были проведены для большого диапазона масс аксионоподобных частиц. С их помощью определены более точные ограничения на произведение констант взаимодействия аксионоподобных частиц с ядрами и электронами.

Теоретическая и практическая значимость работы. В диссертационной работе разработаны методы расчёта константы сверхтонкого расщепления с учётом конечного распределения намагниченности ядра и межэлектронной корреляции методом связанных кластеров для нейтральных атомов. Они могут быть использованы для интерпретации будущих спектроскопических экспериментов направленных на определение магнитных моментов короткоживущих ядер. Теоретический подход, использованный для расчёта поправки на конечное распределение намагниченности к константе экранирования магнитного момента ядра в молекулярном ЯМР эксперименте, может быть использован для более точного определения магнитных моментов стабильных ядер. Кроме того, разработанные для расчёта параметров изотопических сдвигов подходы могут быть применены для определения зарядовых радиусов короткоживущих изотопов из спектроскопических экспериментальных данных. Программы, написанные для моделирования электрон-ядерного индуцируемого аксионоподобными частицами  $T$ ,  $P$ -нечётного взаимодействия, могут быть использованы для интерпретации новых экспериментов по поиску ЭДМ электрона в терминах ограничений на константы этого взаимодействия.

Достоверность полученных результатов подтверждается сравнением с другими теоретическими работами и экспериментальными данными, а также тщательным тестированием и проверкой разработанных для проведения вычислений программ. Результаты работы опубликованы в ведущих рецензируемых журналах и обсуждались на нескольких всероссийских и международных конференциях.

Апробация работы. Результаты, полученные в ходе диссертационного исследования, были представлены на следующих научных конференциях:

1. Международная молодежная конференция ФизикА.СПб/2017, 24 – 26 октября 2017, Санкт-Петербург, Россия.

2. IV Всероссийский молодёжный научный форум «Open Science 2017», 15 – 17 ноября 2017, Гатчина, Ленинградская область, Россия.
3. 15-й Российский Симпозиум «Фундаментальные основы атомистического многомасштабного моделирования», 15 – 26 августа 2018, Новый Афон, Абхазия.
4. Workshop «Searching for New Physics with Cold and Controlled Molecules», 26 – 30 ноября 2018, Майнц, Германия.
5. 53-я Зимняя школа НИЦ «Курчатовский Институт» – ПИЯФ, 02 – 07 марта 2019, Рощино, Ленинградская область, Россия.
6. XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2019», 8 – 12 апреля 2019, Москва, Россия.
7. International Conference on Precision Physics and Fundamental Physical Constants (FFK – 2019), 9 – 14 июня 2019, Тихань, Венгрия.
8. LXIX International Conference «Nucleus – 2019» on Nuclear Spectroscopy and Nuclear Structure «Fundamental Problems of Nuclear Physics, Nuclei at Borders of Nucleon Stability, High Technologies», 1 – 5 июля 2019, Дубна, Московская область, Россия.
9. 16-й Российский Симпозиум «Фундаментальные основы атомистического многомасштабного моделирования», 15 – 26 августа 2019, Новый Афон, Абхазия.
10. VI Всероссийский молодёжный научный форум «Open Science 2019», 13 – 15 ноября 2019, Гатчина, Ленинградская область, Россия.
11. 54-я Зимняя школа НИЦ «Курчатовский Институт» – ПИЯФ, 10 – 15 марта 2020, Рощино, Ленинградская область, Россия.
12. VII Всероссийский молодёжный научный форум «Open Science 2020», 18 – 20 ноября 2020, Гатчина, Ленинградская область, Россия.

13. International Symposium on Molecular Spectroscopy, 21 – 25 июня 2021, устный доклад (онлайн).
14. The 3rd International Conference on HYPERFINE Interactions and their Applications (HYPERFINE 2021), 05 – 10 сентября 2021, стендовый доклад (онлайн).
15. VIII Всероссийский молодёжный научный форум «Open Science 2021», 17 – 19 ноября 2021, Гатчина, Ленинградская область, Россия.
16. Школа-конференция «Современные проблемы химической физики и теоретической химии», 25 – 29 июля 2022, Большие Коты, Иркутская область, Россия.
17. IX Всероссийский молодёжный научный форум с международным участием «Open Science 2022», 16 – 18 ноября 2022, Гатчина, Ленинградская область, Россия.
18. Всероссийская научно-практическая школа-конференция с международным участием «Современные проблемы химической физики, теоретической химии и экспериментальных методов исследования материалов современной энергетики», 03 – 07 июля 2023, Санкт-Петербург, Россия.
19. XXXV Симпозиум «Современная химическая физика», 18 – 28 сентября 2023, Туапсе, Краснодарский край, Россия.
20. The XXVII International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists (AYSS-2023), 30 октября – 03 ноября 2023, Дубна, Московская область, Россия.
21. X Всероссийский молодёжный научный форум с международным участием «Open Science 2023», 15 – 17 ноября 2023, Гатчина, Ленинградская область, Россия.
22. 56-я Зимняя школа НИЦ «Курчатовский Институт» – ПИЯФ, 17 – 22 марта 2024, Луга, Ленинградская область, Россия.

Кроме того, промежуточные результаты исследования были представлены на научных семинарах кафедры квантовой механики физического факультета СПбГУ и отдела квантовой физики и химии отделения перспективных разработок НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ.

По теме диссертационной работы зарегистрированы 4 программы для ЭВМ:

1. Программа для ЭВМ № 2019613002 “Программа для расчета матричных элементов поправки Бора – Вайскопфа сверхтонкого расщепления в атомах в модели равномерно намагниченного ядра”. Дата регистрации: 05.03.2019. Правообладатель: НИЦ «Курчатовский Институт» – ПИЯФ. Автор: Просняк Сергей Дмитриевич.
2. Программа для ЭВМ № 2020666971 “Программа для расчёта матричных элементов поправки на распределение намагниченности к сверхтонкой структуре тяжёлых атомов в одночастичной модели ядра с потенциалом Вудса – Саксона”. Дата регистрации: 18.12.2020. Правообладатель: НИЦ «Курчатовский Институт» – ПИЯФ. Автор: Просняк Сергей Дмитриевич.
3. Программа для ЭВМ № 2024610108 “Программа расчёта матричных элементов оператора нормального массового сдвига”. Дата регистрации: 09.01.2024. Правообладатель: НИЦ «Курчатовский Институт» – ПИЯФ. Автор: Просняк Сергей Дмитриевич.
4. Программа для ЭВМ № 2024612074 “Программа вычисления поправки на аномальный массовый сдвиг к оператору отдачи ядра”. Дата регистрации: 29.01.2024. Правообладатель: НИЦ «Курчатовский Институт» – ПИЯФ. Автор: Просняк Сергей Дмитриевич.

По теме диссертационной работы опубликовано 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ и/или входящих в базы данных РИНЦ, Web of Science и Scopus:

1. Prosnyak S. D., Maison D. E., Skripnikov L. V. *Hyperfine structure in thallium atom: Study of nuclear magnetization distribution effects* // J. Chem. Phys. — 2020. — V. 152, no. 4. — P. 044301.
2. Prosnyak S. D., Skripnikov L. V. *Effect of nuclear magnetization distribution within the Woods-Saxon model: Hyperfine splitting in neutral Tl* // Phys. Rev. C. — 2021. — Mar. — V. 103. — P. 034314.
3. Prosnyak S. D., Maison D. E., Skripnikov L. V. *Updated Constraints on  $\mathcal{T}, \mathcal{P}$ -Violating Axionlike-Particle-Mediated Electron-Electron and Electron-Nucleus Interactions from  $HfF^+$  Experiment* // Symmetry. — 2023. — V. 15, no. 5 — P. 1043.
4. Prosnyak S. D., Skripnikov L. V. *Axion-mediated electron-nucleus and electron-electron interactions in the barium monofluoride molecule* // Phys. Rev. A. — 2024. — V. 109, no. 4 — P. 042821.
5. Skripnikov L. V., Prosnyak S. D. *Refined nuclear magnetic dipole moment of rhenium:  $^{185}\text{Re}$  and  $^{187}\text{Re}$*  // Phys. Rev. C. — 2022. — Nov. — V. 106., no. 5. — P. 054303.
6. Penyazkov G., Prosnyak S. D., Barzakh A. E. et al. *Refined theoretical values of field and mass isotope shifts in thallium to extract charge radii of Tl isotopes.* // J. Chem. Phys. — 2023. — V. 158, no. 11. — P. 114110.
7. Cubiss J. G., Andreyev A. N., Barzakh A. E., Van Duppen P., Hilaire S., Péru S., Goriely S., Al Monthery M., Althubiti N. A., Andel B., Antalic S.,



Atanasov D., Blaum K., Cocolios T. E., Day Goodacre T., de Roubin A., Farooq-Smith G. J., Fedorov D. V., Fedosseev V. N., Fink D. A., Gaffney L. P., Ghys L., Harding R. D., Huyse M., Imai N., Joss D. T., Kreim S., Lunney D., Lynch K. M., Manea V., Marsh B. A., Martinez Palenzuela Y., Molkanov P. L., Neidherr D., O'Neill G. G., Page R. D., Prosnyak S. D., Rosenbusch M., Rossel R. E., Rothe S., Schweikhard L., Seliverstov M. D., Sels S., Skripnikov L. V., Stott A., Van Beveren C., Verstraelen E., Welker A., Wienholtz F., Wolf R. N., Zuber K. *Deformation versus Sphericity in the Ground States of the Lightest Gold Isotopes* // Phys. Rev. Lett. — 2023 — V. 131 — P. 202501.

8. Yue Z., Andreyev A. N., Barzakh A. E., Borzov I. N., Cubiss J. G., Algora A., Au M., Balogh M., Bara S., Bark R. A., Bernerd C., Borge M. J. G., Brugnara D., Chrysalidis K., Cocolios T. E., De Witte H., Favier Z., Fraile L. M., Fynbo H. O. U., Gottardo A., Grzywacz R., Heinke R., Illana A., Jones P. M., Judson D. S., Korgul A., Köster U., Labiche M., Le L., Lica R., Madurga M., Marginean N., Marsh B., Mihai C., Náchér E., Neacsu C., Nita C., Olaizola B., Orce J. N., Page C. A. A., Page R. D., Pakarinen J., Papadakis P., Penyazkov G., Perea A., Piersa-Siłkowska M., Podolyák Zs., Prosnyak S. D., Reis E., Rothe S., Sedlak M., Skripnikov L. V., Sotty C., Stegemann S., Tengblad O., Tolokonnikov S. V., Udías J. M., Van Duppen P., Warr N., Wojtaczka W. *Magnetic moments of thallium isotopes in the vicinity of magic  $N = 126$*  // Phys. Lett. B. — 2024 — V. 849 — P. 138452.

Личный вклад автора. Работа выполнена на базе Санкт-Петербургского государственного университета и НИЦ «Курчатовский Институт» – ПИЯФ. Все основные представленные в диссертации и вынесенные на защиту результаты получены соискателем лично. В случае использования данных из совместных работ с другими исследователями для исключения двусмысленности в диссертации явно указаны авторы соответствующих результатов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, благодарностей, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы. Работа включает 116 страниц, 2 рисунка и 24 таблицы. Список литературы состоит из 214 наименований.

- Во **введении** описывается актуальность темы исследования, степень её разработанности, цели и задачи диссертационной работы, её научная значимость и новизна, применяемые методы исследования, а также обсуждается апробация работы. Кроме того, в завершении раздела приведены основные научные результаты и сформулированы положения, выносимые на защиту.
- В **главе 1** приведено описание используемых в данной работе методов моделирования электронной структуры атомов и молекул, а именно метода Дирака – Хартри – Фока и метода связанных кластеров. Кроме того, дано описание метода конечного поля, используемого для расчёта свойств рассматриваемых систем.
- В **главе 2** рассматривается вычисление поправки на конечное распределение намагниченности к сверхтонкому расщепления в оптических спектрах нейтральных атомов. Для проведения расчётов используются различные модели распределения ядерной намагниченности. Полученные результаты расчётов используются для уточнения магнитных моментов короткоживущих изотопов таллия. Кроме того, проведена оценка влияния распределения намагниченности по ядру на константу экранирования магнитного момента ядра электронами в ЯМР эксперименте с молекулярным анионом  $\text{ReO}_4^-$ .

- В **главе 3** рассматривается вычисление констант, характеризующих изотопические сдвиги в оптических спектрах нейтральных атомов. Подробно описываются детали проведённых расчётов для атома золота и приводится краткое описание результатов для атома таллия. Обсуждается использование полученных результатов для интерпретации экспериментов по уточнению зарядовых радиусов.
- В **главе 4** рассматривается расчёт молекулярных параметров электрон-ядерного и электрон-электронного индуцируемого аксионоподобными частицами  $\mathcal{T}$ ,  $\mathcal{P}$ -нечётного взаимодействия. Используя результаты расчётов и данные экспериментов по поиску электрического дипольного момента электрона на молекулярном катионе  $\text{HfF}^+$  уточняются ограничения на произведение констант взаимодействия аксионоподобных частиц с электронами и ядрами.
- В **заключении** приведены основные результаты и выводы, полученные в рамках данной диссертационной работы.

Основные научные результаты.

1. Вычислены константы сверхтонкого расщепления с учётом эффекта конечного распределения намагниченности ядра в рамках модели равномерно намагниченного шара (работа [34], стр. 4 – 5; программа [78]) и одночастичной модели ядра с потенциалом Вудса–Саксона (работа [37], стр. 4 – 5; программа [79]) с одновременным учётом эффектов электронной корреляции в рамках релятивистского метода связанных кластеров для состояний  $6p^2P_{1/2}$  и  $6p^2P_{3/2}$  нейтрального атома  $^{205}\text{Tl}$ . Все расчеты, за исключением вклада взаимодействия Гаунта, были выполнены автором данной диссертации. Поправка на взаимодействие Гаунта была рассчитана Д. Е. Майсоном. На примере состояния  $6p^2P_{3/2}$  показано, что благодаря эффектам межэлектронной корреляции эффект Бора – Вайскопфа может давать значительный вклад (более 10%) в константу сверхтонкого расщепления.
2. С применением нескольких моделей распределения намагниченности ядра вычислено отношение сверхтонких магнитных аномалий для состояний  $7s^2S_{1/2}$  и  $6p^2P_{1/2}$  нескольких изотопов атома таллия (работа [37], стр. 5). С помощью значения, полученного в рамках одночастичной модели с потенциалом Вудса – Саксона определены значения магнитных моментов короткоживущих изотопов таллия (работа [37], стр. 6; работа [80], стр. 3 – 4 основного текста и стр. 2 дополнительных материалов).
3. В рамках одночастичной модели ядра с потенциалом Вудса – Саксона вычислена поправка на распределение намагниченности по ядру к константе экранирования магнитного момента в ЯМР эксперименте с молекулярным анионом  $\text{ReO}_4^-$  (работа [81], стр. 4). Матричные элементы отвечающего этой поправке оператора взаимодействия были вычислены автором насто-

ящей диссертации. Расчёты электронной структуры были проведены Л. В. Скрипниковым. Показано, что эта поправка может быть сопоставима или даже превышать вклад в константу экранирования от эффекта рэп-творителя.

4. Разработана схема проведения высокоточных расчётов констант изотопического сдвига в нейтральных атомах и детального анализа теоретической погрешности, а также необходимые для этого компьютерные программы (работа [82], стр. 2 – 6; программы [83,84]). С их помощью выполнены расчёты параметров изотопического сдвига для перехода  $6s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}$  атома золота и переходов  $6p^2P_{3/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$ ,  $6p^2P_{1/2} \rightarrow 6d^2D_{3/2}$ ,  $6p^2P_{1/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$  атома таллия. Теоретическая схема и программный код созданы автором диссертации. Численные расчёты изотопического сдвига для атома таллия выполнены Г. О. Пенязьковым.
5. Вычислены константы полевого и массового изотопического сдвига для перехода  $6s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}$  атома золота, а также оценена теоретическая погрешность полученных результатов (работа [85], стр. 3 основного текста и стр. 2 – 3 дополнительных материалов).
6. Вычислены молекулярные параметры индуцированных аксионоподобными частицами  $\mathcal{T}$ ,  $\mathcal{P}$ -нечётных взаимодействий в молекулярном катионе  $\text{HfF}^+$  (работа [86], стр. 8 – 9; работа [87], стр. 3 основного текста и стр. 1 дополнительных материалов). С помощью этих результатов установлены ограничения на произведение констант взаимодействия аксионоподобных частиц с электронами и ядрами (работа [86], стр. 8 – 10; работа [87], стр. 4 основного текста и стр. 1 дополнительных материалов). Вычисление матричных элементов оператора индуцированного аксионоподобными частицами  $\mathcal{T}$ ,  $\mathcal{P}$ -нечётного электрон-ядерного взаимодействия в приближении

точечного ядра проведено Д. Е. Майсоном. Заметно более сложный расчёт матричных элементов оператора  $\mathcal{T}$ ,  $\mathcal{P}$ -нечётного электрон-электронного взаимодействия, а также поправки на конечный размер ядра электрон-ядерного взаимодействия выполнен автором данной диссертации. Корреляционные расчёты также проведены Д. Е. Майсоном.

Во всех указанных выше статьях одним из соавторов является Л. В. Скрипников. Им осуществлялось общее руководство по проведению расчётов, чтение и правка текстов статей перед их публикацией.

Положения, выносимые на защиту.

1. Показано, что поправка на распределение намагниченности ядра к сверхтонкому расщеплению в атомах и молекулах может быть вычислена с достаточной для приложений точностью с использованием конечного гауссова базисного набора. Благодаря этому для вычисления поправки Бора – Вайскопфа возможно применение современных квантовохимических программных пакетов, использующих такой тип базисных наборов. Выполнены первые расчёты, в которых одновременно рассматривалась модель распределения намагниченности Вудса – Саксона и эффекты электронной корреляции в рамках релятивистского метода связанных кластеров.
2. Численно продемонстрирована достаточная стабильность результатов расчёта отношения сверхтонких магнитных аномалий для электронных состояний  $7s^2S_{1/2}$  и  $6p^2P_{1/2}$  атома Tl относительно выбора модели распределения намагниченности по ядру с применением метода релятивистских связанных кластеров. С помощью вычисленного отношения сверхтонких аномалий уточнены магнитные моменты короткоживущих изотопов Tl.
3. Впервые для молекулы на уровне метода релятивистских связанных кластеров рассчитан вклад эффекта конечного распределения намагниченно-

сти ядра в константу экранирования магнитного момента ядра электронами молекулы в ЯМР эксперименте. На примере молекулярного аниона  $\text{ReO}_4^-$  установлено, что данный эффект может давать значительный вклад в константу экранирования (на уровне двух процентов).

4. С помощью разработанной в рамках данного исследования методики расчёта констант изотопических сдвигов и анализа теоретических погрешностей были получены значения атомных параметров изотопических сдвигов для переходов  $6s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}$  атома Au и переходов  $6p^2P_{3/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$ ,  $6p^2P_{1/2} \rightarrow 6d^2D_{3/2}$ ,  $6p^2P_{1/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$  атома Tl с точностью, превышающей точность всех предыдущих теоретических исследований.
5. С помощью вычисленных в данной работе констант изотопического сдвига для перехода  $6s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}$  атома Au определены зарядовые радиусы ряда короткоживущих изотопов Au, а также оценена погрешность, обусловленная погрешностью теоретических расчётов.
6. Эксперимент по поиску ЭДМ электрона на молекулярном катионе  $\text{HfF}^+$  интерпретирован в терминах ограничений на произведение констант взаимодействия аксионоподобных частиц с ядрами и электронами. Разработана схема расчёта матричных элементов оператора  $\mathcal{T}$ ,  $\mathcal{P}$ -нечётного электрон-электронного взаимодействия, которая также позволяет вычислять эффект  $\mathcal{T}$ ,  $\mathcal{P}$ -нечётного электрон-ядерного взаимодействия, индуцированный обменом аксионоподобной частицей с учётом эффекта конечного размера ядра.

## Глава 1

# Моделирование электронной структуры

В главе 1 представлен краткий обзор основных методов, используемых в данной работе для проведения квантово-химических расчётов. Сначала рассматривается метод Дирака – Хартри – Фока [88] с использованием гауссова конечного базисного набора, позволяющий получить начальное приближение для электронной волновой функции, а также набор виртуальных орбиталей. Затем приводится краткая справка о релятивистском методе связанных кластеров [89, 90], с помощью которого можно с высокой точностью моделировать эффекты межэлектронной корреляции. Далее рассматривается метод конечно-го поля [91], позволяющий вычислять различные свойства атомов и молекул. Подробное изложение данных методов может быть найдено в книгах [92–94].

### 1.1. Метод Дирака – Хартри – Фока

Большинство рассматриваемых в данной диссертации атомов и молекул содержат ядра тяжёлых элементов. Для достижения соответствующей современному эксперименту точности при моделировании электронной структуры таких систем необходимо учитывать релятивистские эффекты. В связи с этим, при решении электронной задачи для нахождения электронной волновой функции в первом приближении был применён метод Дирака – Хартри – Фока (DHF) вместо широко используемого для легких элементов метода Хартри – Фока (HF). Следует отметить одно существенное отличие между двумя этими методами: при решении уравнения Дирака методом DHF требуется избежать “вариационного коллапса”, вызванного наличием отрицательного спектра. Для этого, при преобразовании системы уравнений в матричную задачу, необходимо проециро-



вать решения на подпространство с положительным спектром.

Гамильтониан электронной задачи может быть записан в следующем виде:

$$\hat{H} = \Lambda_+ \left[ \sum_{i=1}^N \hat{h} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right] \Lambda_+, \quad (1.1)$$

где:

- $\hat{h}$  — одноэлектронный дираковский гамильтониан, учитывающий кинетическую энергию электронов и их взаимодействие с ядром;
- $V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$  — потенциал межэлектронного взаимодействия (может быть выбран как в кулоновском, так и в гаунтовском или брейтовском приближении);
- $\Lambda_+$  — проектор на состояния положительного спектра.

Как и в случае нерелятивистской задачи, для нахождения приближённой электронной волновой функции необходимо решить систему интегро-дифференциальных уравнений:

$$\hat{h}^{DHF}(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n\psi_n(\mathbf{r}), \quad (1.2)$$

$$\hat{h}^{DHF}(\mathbf{r}) = \hat{h}(\mathbf{r}) + \hat{J}(\mathbf{r}) - \hat{K}(\mathbf{r}), \quad (1.3)$$

где  $\psi_n$  это одночастичный четырёхкомпонентный спинор, а кулоновское и обменное слагаемые заданы следующими выражениями:

$$\hat{J}(\mathbf{r})f(\mathbf{r}) = \sum_{m=1}^N \int d\mathbf{r}' \psi_m^\dagger(\mathbf{r}')V(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\psi_m(\mathbf{r}')f(\mathbf{r}), \quad (1.4)$$

$$\hat{K}(\mathbf{r})f(\mathbf{r}) = \sum_{m=1}^N \int d\mathbf{r}' \psi_m^\dagger(\mathbf{r}')V(\mathbf{r} - \mathbf{r}')f(\mathbf{r}')\psi_m(\mathbf{r}). \quad (1.5)$$

Первые  $N$  собственных функций оператора Фока  $\hat{h}^{DHF}$  с наименьшей энергией соответствуют занятым электронным орбиталам, в то время как оставшиеся – вакантным. Незанятые орбитали в приближении DHF не дают вклада в волновую функцию основного состояния, однако они используются в дальнейшем при учёте эффектов межэлектронной корреляции.

В качестве вычислительной реализации метода DHF был применён релятивистский аналог метода Рутана. Данный метод заключается в разложении одноэлектронных орбиталей по конечному набору базисных функций. Введение конечного базисного набора позволяет перейти от решения системы интегро-дифференциальных уравнений к матричной спектральной задаче. Так как задача релятивистская и решение ищется в виде биспинора, все его компоненты раскладываются по базисным функциям. Для проведения расчётов в данной диссертации используются гауссовы базисные наборы, что позволяет достаточно просто вычислять двухэлектронные интегралы. В большинстве случаев эти наборы были получены путём добавления диффузных функций к базисным наборам Dyall [95–100]. Метод построения компактных гауссовых базисных наборов (в первую очередь для гармоник с  $L = 4, 5, 6$ ) подробно описан в работах [14, 101]. Отдельно отметим, что при проведении практических расчётов мы использовали Крамерс–ограниченный вариант метода DHF [88, 102, 103].

## 1.2. Метод связанных кластеров

В большинстве случаев в данной диссертации для учёта эффектов межэлектронной корреляции применяется односсылочный метод связанных кластеров. Этот метод позволяет проводить прецизионные расчёты для электронных состояний, которые могут быть в нулевом приближении достаточно хорошо описаны одним детерминантом Слейтера. В основе метода лежит

экспоненциальный анзац:

$$|\Phi\rangle = \exp(\hat{T})|\Psi\rangle, \quad (1.6)$$

где:

- $|\Psi\rangle$  — ссылочный детерминант;
- $\hat{T}$  — полный оператор возбуждения;
- $|\Phi\rangle$  — волновая функция с учётом эффектов межэлектронной корреляции.

Оператор возбуждения  $\hat{T}$  может быть записан в следующем виде:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots, \quad (1.7)$$

где слагаемые  $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \dots$  обозначают операторы возбуждения разных порядков:

$$\hat{T}_1 = \sum_{\substack{i \in occ \\ b \in virt}} t_i^b a_b^\dagger a_i; \quad \hat{T}_2 = \frac{1}{2!} \sum_{\substack{i_1 < i_2 \in occ \\ b_1 < b_2 \in virt}} t_{i_1 i_2}^{b_1 b_2} a_{b_1}^\dagger a_{b_2}^\dagger a_{i_2} a_{i_1}.$$

Скалярные коэффициенты  $t_{\dots}$  называют кластерными амплитудами. Их можно получить решив кластерные уравнения [89, 90].  $a_b^\dagger$  и  $a_i$  обозначают операторы рождения и уничтожения одноэлектронных состояний  $b$  и  $i$ . Индексы  $i_1, i_2, \dots$  относятся к занятым состояниям, т. е. входящим в ссылочный детерминант  $|\Psi\rangle$ , а индексы  $b_1, b_2, \dots$  относятся к вакантным (виртуальным) орбиталям.

Для получения явного вида волновой функции экспоненту необходимо разложить в ряд:

$$|\Phi\rangle = (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \frac{1}{2}(\hat{T}_1^2 + \hat{T}_2^2 + 2\hat{T}_1\hat{T}_2 + \dots) + \dots)|\Psi\rangle. \quad (1.8)$$

Для удобства, слагаемые ряда, соответствующие возбуждениям одного и того же порядка, принято группировать вместе:

$$|\Phi\rangle = (1 + \hat{T}_1 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \hat{T}_2 + \dots)|\Psi\rangle. \quad (1.9)$$

Этот ряд содержит хоть и огромное, но всё же конечное число слагаемых, так как невозможно возбудить более  $N$  электронов в системе с  $N$  электронами. На практике из-за вычислительной сложности задачи обычно ограничиваются малым числом учитываемых порядков возбуждения. Наиболее часто используемые приближения обозначаются следующим образом:

- CCSD — Метод связанных кластеров с однократными и двукратными возбуждениями ( $\hat{T} \approx \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ );
- CCSD(T) — Метод связанных кластеров с однократными и двукратными возбуждениями, а также учётом поправки к энергии от трёхкратно возбуждённых состояний по теории возмущений.

Одним из основных преимуществ метода связанных кластеров, по сравнению с другими методами учета электронной корреляции, является его размерная согласованность. Оно заключается в том, что независимо от того, сколько слагаемых ряда  $\hat{T}_n$  учтено, энергия системы, состоящей из нескольких независимых подсистем, равна сумме энергий этих подсистем.

В том случае, когда односсылочный метод связанных кластеров не применим, так как рассматриваемое электронное состояние описывается комбинацией детерминантов, мы использовали метод связанных кластеров в пространстве Фока (FS-CC). Подробный обзор этого метода представлен в работах [104–107].

На практике при проведении корреляционных расчётов мы использовали локально модифицированные версии программ DIRAC15 [103, 108], MRCC [109–111], Exr-T [112, 113] и nFD [114–116], позволяющие вычислять различные одноэлектронные и двухэлектронные свойства методом конечного поля.

### 1.3. Расчёт свойств методом конечного поля

Для вычисления средних значений различных операторов в данной диссертации используется метод конечного поля [91]. Этот метод базируется на теореме Гельмана – Фейнмана, которую можно сформулировать следующим образом. Рассмотрим однопараметрический набор гамильтонианов  $\hat{H}(\lambda)$ . Допустим, что каждому гамильтониану соответствует нормированная на единицу волновая функция и энергия основного состояния:

$$\hat{H}(\lambda)\Psi_\lambda(x) = E(\lambda)\Psi_\lambda(x). \quad (1.10)$$

Тогда производную энергии по  $\lambda$  можно вычислить следующим образом:

$$\left. \frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \Psi \right\rangle \Big|_{\lambda=0}. \quad (1.11)$$

Использовать данную теорему для вычисления свойств можно следующим образом. Добавим к гамильтониану рассматриваемой системы  $\hat{H}_0$  оператор свойства  $\hat{A}$  с произвольным множителем  $\lambda$ :  $\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \lambda\hat{A}$ . Тогда среднее значение оператора можно вычислить с помощью следующей формулы:

$$\bar{A} = \left. \frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0}. \quad (1.12)$$

Необходимо отметить, что для невариационных приближённых волновых функций формула (1.12) не является абсолютно точной. Преимущество данного метода в сравнении с расчётом с помощью одноэлектронной матрицы плотности заключается в простоте реализации. При расчёте методом конечного поля необходимо вычислить только значения энергии при различных значениях параметра  $\lambda$ , а при расчёте с помощью матрицы плотности её необходимо предварительно вычислить, что является сложной задачей в релятивистском случае.

## Глава 2

## Поправка на конечное распределение намагниченности ядра к сверхтонкой структуре

В главе 2 рассматривается влияние эффекта конечного распределения намагниченности ядра на сверхтонкое расщепление в атомных спектрах. Сначала приводятся тесты для различных водородоподобных ионов. В них было получено хорошее согласие с более ранними исследованиями [117, 118]. Затем мы произвели расчёт для нейтрального атома Tl. Полученные константы сверхтонкого расщепления для состояний  $6p^2P_{1/2}$  и  $6p^2P_{3/2}$  хорошо согласуются с экспериментальными данными из работ [119, 120]. Затем мы исследовали сверхтонкую магнитную аномалию. С помощью прямого расчёта было показано, что отношение аномалий для электронных состояний  $7s^2S_{1/2}$  и  $6p^2P_{1/2}$  достаточно стабильно относительно выбора модели распределения ядерной намагниченности. Вычисленное значение отношения аномалий было использовано для определения магнитных моментов короткоживущих изотопов Tl. Эти результаты, полученные с помощью программ [78, 79], были впервые опубликованы в работах [34, 37, 80].

Затем был исследован вклад конечного распределения намагниченности ядра в константу экранирования в ЯМР эксперименте. На примере молекулярного аниона  $\text{ReO}_4^-$  было показано, что вклад этого эффекта значителен, он оказывается больше эффекта растворителя, часто учитываемого при теоретических исследованиях. В то же время, рассматриваемый эффект обусловленный конечным распределением намагниченности для молекул ранее не учитывался в рамках прецизионного расчёта методом релятивистских связанных кластеров. С помощью константы экранирования, с учётом поправки на конечное распределение намагниченности, был уточнён магнитный момент ядер  $^{185}\text{Re}$  и  $^{187}\text{Re}$ . Результаты исследования впервые были опубликованы в работе [81].

## 2.1. Общие теоретические сведения

### 2.1.1. Сверхтонкое расщепление в спектре водородоподобных ионов

Прежде чем перейти к рассмотрению сверхтонкой структуры в спектрах нейтральных атомов рассмотрим сверхтонкое расщепление в спектре водородоподобных ионов. Для этой системы энергия сверхтонкого расщепления основного электронного состояния может быть записана следующим образом [118]:

$$\Delta E = \frac{4}{3} \alpha (\alpha Z)^3 \frac{\mu}{\mu_N} \frac{m}{m_p} \frac{2I+1}{2I} m c^2 (G(\alpha Z)(1-\delta)(1-\varepsilon) + x_{rad}) \quad (2.1)$$

где  $\alpha$  – постоянная тонкой структуры,  $Z$  – заряд ядра,  $\mu$  – магнитный момент ядра,  $\mu_N$  – ядерный магнетон,  $m$  – масса электрона,  $m_p$  – масса протона,  $I$  – спин ядра,  $c$  – скорость света,  $G(\alpha Z)$  – релятивистский множитель [121, 122] и  $x_{rad}$  – поправка, обусловленная эффектами КЭД. Кроме того, в уравнение (2.1) входят поправка Брейта–Розенталя (БР)  $\delta$ , связанная с конечным распределением заряда по ядру, и поправка Бора–Вайскопфа (БВ)  $\varepsilon$ , связанная с конечным распределением намагниченности. В модели равномерно заряженного ядра для поправки БР было получено следующее аналитическое выражение [121, 123]:

$$\delta = b_N \cdot R_c^{2\gamma-1}, \quad \gamma = \sqrt{\kappa^2 - (\alpha Z)^2}, \quad (2.2)$$

где  $b_N$  – не зависящий от структуры ядра параметр,  $\kappa$  – релятивистское квантовое число,  $R_c$  – зарядовый радиус шара, связанный со среднеквадратичным радиусом  $r_c$  соотношением  $R_c = \sqrt{\frac{5}{3}} \cdot r_c$ . Отметим, что зависимость (2.2) может быть применена для тестирования используемых численных методов. Расчёт поправки БВ является более сложной задачей, рассмотрим её более подробно.

Для расчёта поправки БВ необходимо выбрать модель распределения намагниченности по ядру. В рамках одночастичного приближения распределение

намагниченности определяется одним валентным нуклоном. В одночастичной модели Вудса – Саксона (ВС) волновая функция валентного нуклона определяется как решение уравнения Шрёдингера с потенциалом ВС [124, 125]:

$$U(r) = V(r) + V_C(r) + V_{SO}(r), \quad (2.3)$$

где

$$V(r) = -\frac{V_0}{1 + e^{(r-R_0)/a}}, \quad (2.4)$$

$$V_C(r) = \begin{cases} (Z-1)/r & r \geq R_C \\ (Z-1)(3 - r^2/R_C^2)/2R_C & r \leq R_C \end{cases}, \quad (2.5)$$

$$V_{SO}(r) = \lambda \left( \frac{\hbar}{2m_p c} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \frac{V_0}{1 + e^{(r-R_{SO})/a}} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l}. \quad (2.6)$$

Здесь  $R_C = \sqrt{5/3} \langle r_c^2 \rangle^{1/2}$  это зарядовый радиус ядра, а  $\langle r_c^2 \rangle^{1/2}$  — среднеквадратичный зарядовый радиус. В таблице 2.1 представлены используемые в данной работе параметры потенциала ВС  $R_0$ ,  $R_{SO}$ ,  $a$ ,  $V_0$  и  $\lambda$ . Кулоновское слагаемое  $V_C$  необходимо исключить, если валентным нуклоном является нейтрон. Для дальнейшего повествования, обозначим орбитальный момент валентного нуклона буквой  $L$ .

Таблица 2.1. Применённые в расчётах параметры потенциала ВС [125]. Радиусы были заданы соотношениями  $R_0 = r_0 A^{1/3}$  и  $R_{SO} = r_{SO} A^{1/3}$ , где  $A$  – массовое число.

	$r_0$ (фм)	$r_{SO}$ (фм)	$a$ (фм)	$V_0$ (МэВ)	$\lambda$
Протон	1.275	0.932	0.70	58.7	17.8
Нейтрон	1.347	1.280	0.70	40.6	31.5



В одночастичной модели ВС поправка БВ может быть вычислена с помощью следующих соотношений [60, 126, 127]:

$$\begin{aligned} \varepsilon = & \frac{g_S}{g_I} \left[ \frac{1}{2I} \langle K_S \rangle + \frac{(2I-1)}{8I(I+1)} \langle K_S - K_L \rangle \right] \\ & + \frac{g_L}{g_I} \left[ \frac{(2I-1)}{2I} \langle K_L \rangle + \frac{(2I+1)}{4I(I+1)} \frac{m_p}{\hbar^2} \langle \phi_{SO} r^2 K_L \rangle \right] \end{aligned} \quad (2.7)$$

в случае  $I = L + 1/2$  и

$$\begin{aligned} \varepsilon = & \frac{g_S}{g_I} \left[ -\frac{1}{2(I+1)} \langle K_S \rangle - \frac{(2I+3)}{8I(I+1)} \langle K_S - K_L \rangle \right] \\ & + \frac{g_L}{g_I} \left[ \frac{(2I+3)}{2(I+1)} \langle K_L \rangle - \frac{(2I+1)}{4I(I+1)} \frac{m_p}{\hbar^2} \langle \phi_{SO} r^2 K_L \rangle \right] \end{aligned} \quad (2.8)$$

в случае  $I = L - 1/2$ . В этих уравнениях  $\phi_{SO}$  обозначает радиальную часть спин-орбитального взаимодействия  $V_{SO} = \phi_{SO} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l}$ , а  $g_I$  –  $g$ -фактор ядра. Для валентного протона было использовано значение  $g_L = 1$ , а для валентного нейтрона было использовано значение  $g_L = 0$ . Для определения  $g_S$  были применены следующие соотношения:

$$\frac{\mu}{\mu_N} = \frac{1}{2} g_S + \left[ I - \frac{1}{2} + \frac{2I+1}{4(I+1)} \frac{m_p}{\hbar^2} \langle \phi_{SO} r^2 \rangle \right] g_L \quad (2.9)$$

в случае  $I = L + 1/2$  и

$$\frac{\mu}{\mu_N} = -\frac{I}{2(I+1)} g_S + \left[ \frac{I(2I+3)}{2(I+1)} - \frac{2I+1}{4(I+1)} \frac{m_p}{\hbar^2} \langle \phi_{SO} r^2 \rangle \right] g_L \quad (2.10)$$

в случае  $I = L - 1/2$ . Величины  $\langle K_S \rangle$  и  $\langle K_L \rangle$  были получены с помощью усреднения электронных функций  $K_S(r)$  и  $K_L(r)$  с плотностью распределения валентного нуклона  $|u(r)|^2$ :

$$\langle K_{S,L} \rangle = \int_0^\infty K_{S,L}(r) |u(r)|^2 r^2 dr. \quad (2.11)$$

Так как водородоподобные ионы обладают сферической симметрией, функции  $K_S(r)$  и  $K_L(r)$  могут быть вычислены следующим образом:

$$K_S(r) = \frac{\int_0^r fg dr_{el}}{\int_0^\infty fg dr_{el}}, \quad (2.12)$$

$$K_L(r) = \frac{\int_0^r (1 - r_{el}^3/r^3) fg dr_{el}}{\int_0^\infty fg dr_{el}}, \quad (2.13)$$

где  $g$  и  $f$  — радиальные компоненты электронной волновой функции Дирака. Для основного состояния  $1s$  водородоподобного иона возможно применение следующих приближенных выражений [60, 121]:

$$K_S(r) = b \left[ \frac{a_1}{2} \left( \frac{r}{R_C} \right)^2 + \frac{a_2}{4} \left( \frac{r}{R_C} \right)^4 + \frac{a_3}{6} \left( \frac{r}{R_C} \right)^6 \right], \quad (2.14)$$

$$K_L(r) = 3b \left[ \frac{a_1}{10} \left( \frac{r}{R_C} \right)^2 + \frac{a_2}{28} \left( \frac{r}{R_C} \right)^4 + \frac{a_3}{54} \left( \frac{r}{R_C} \right)^6 \right]. \quad (2.15)$$

Коэффициенты разложения  $b$  и  $a_{i=1,2,3}$  приведены в работе [121].

Помимо модели ВС, в одночастичном приближении может быть применена модель равномерного распределения (РР) валентного нуклона. В этой модели распределение нуклона может быть записано следующим образом:

$$|u(r)|^2 = \frac{3}{R_C^3} \theta(R_C - r), \quad (2.16)$$

где  $\theta(R_C - r)$  — функция Хевисайда:

$$\theta(R_C - r) = \begin{cases} 1, & \text{если } r < R_C; \\ 0, & \text{если } r > R_C. \end{cases} \quad (2.17)$$

Для вычисления поправки БВ в этой модели также используются уравнения (2.7) и (2.8), однако в данном случае из них необходимо исключить слагаемые со спин-орбитальным взаимодействием.

### 2.1.2. Сверхтонкая структура в спектре нейтральных атомов

При рассмотрении сверхтонкого расщепления в спектре нейтральных атомов удобно использовать константу сверхтонкого расщепления  $A$ . С помощью данной величины энергия сверхтонкого подуровня  $E(F)$  с полным моментом  $F$  может быть записана следующим образом:

$$E(F) = \frac{1}{2}(F(F+1) - I(I+1) - J(J+1))A, \quad (2.18)$$

где  $I$  — спин ядра, а  $J$  — полный момент всех электронов атома. Энергия перехода между двумя соседними подуровнями  $\Delta E$  может быть записана в следующем виде:

$$\Delta E = E(F) - E(F-1) = F \cdot A. \quad (2.19)$$

Константа сверхтонкой структуры может быть вычислена с помощью усреднения оператора сверхтонкого взаимодействия  $H_{\text{HFS}}$  с электронной волновой функцией  $\Psi$ :

$$A = \frac{1}{I \cdot M_J} \langle \Psi | H_{\text{HFS}} | \Psi \rangle, \quad (2.20)$$

где  $M_J$  это проекция полного электронного момента  $J$  на ось квантования.

При теоретическом исследовании сверхтонкой константы  $A$  может быть использована параметризация, аналогичная применяемой при рассмотрении энергии расщепления водородоподобных ионов:

$$A = A'_0(1 - \varepsilon)(1 - \delta) + \Delta A_{QED}, \quad (2.21)$$

где  $A'_0$  — константа СТС для точечного ядра,  $\varepsilon$  — поправка Бора–Вайскопфа,  $\delta$  — поправка Брейта–Розенталь и  $\Delta A_{QED}$  — поправка на КЭД эффекты.

При проведении релятивистских расчётов в нейтральных атомах более удобно с самого начала использовать модель ядра с конечным распределением заряда. В связи с этим, в настоящей работе константы СТС во всех случаях были вычислены для конечного распределения заряда ядра. Таким образом, расчёты были произведены без деления на константу СТС в модели точечного ядра  $A'_0$  и множитель  $(1 - \delta)$ , т. е. была использована следующая параметризация:

$$A = A_0(1 - \varepsilon). \quad (2.22)$$

Слагаемое  $\Delta A_{QED}$  в этом выражении отсутствует, так как в расчётах нейтральных атомов мы этим вкладом пренебрегли.

Кроме того, для параметризации константы СТС может быть использован подход, предложенный в работе [128]:

$$A = A_0(1 - (b_N + b_M d_{nuc}) R_c^{2\gamma-1}), \quad (2.23)$$

$$\varepsilon(R_c, d_{nuc}) = b_M d_{nuc} R_c^{2\gamma-1}, \quad (2.24)$$

где  $b_M$  — электронный параметр, не зависящий от модели распределения намагниченности по ядру, а  $d_{nuc}$  — ядерный множитель, зависящий только от свойств рассматриваемого ядра.

В приближении точечного магнитного диполя (ТМД) сверхтонкое взаимодействие электрона с магнитным моментом ядра  $\boldsymbol{\mu}$  задаётся следующим оператором:

$$H_{\text{HFS}} = \frac{1}{c} \boldsymbol{\mu} \cdot \frac{(\mathbf{r} \times \boldsymbol{\alpha})}{r^3}, \quad (2.25)$$

где  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор электрона,  $\boldsymbol{\alpha}$  — матрицы Дирака.

Для учёта конечного распределения намагниченности ядра можно использовать следующую замену [118, 129, 130]:

$$\boldsymbol{\mu} \rightarrow \boldsymbol{\mu}(r) = \boldsymbol{\mu}F(r). \quad (2.26)$$

Как не трудно заметить, в приближении ТМД  $F(r) = 1$ . При конечном распределении намагниченности по ядру функция  $F(r)$  внутри самого ядра может существенно отличаться от 1. В работах [129–133] приведены явные выражения для различных моделей распределения намагниченности. Наиболее часто при расчёте поправки БВ в нейтральных атомах применяется простая модель равномерно намагниченного шара [34, 134–137]. В этой модели внутри шара с радиусом  $r_n = \sqrt{5/3}r_c$  ( $r_c$  — среднеквадратичный зарядовый радиус) функция  $F$  определяется равенством  $F(r) = (r/r_n)^3$ , а снаружи остаётся равна 1, как и для точечного диполя [131].

В настоящей диссертации для проведения расчётов в нейтральных атомах была использована одночастичная модель ядра с потенциалом ВС, подробно рассмотренная выше для водородоподобных ионов. В этой модели функция  $F(r)$  имеет следующий вид [129]:

$$F(r') = \frac{\mu_N}{\mu} \left\{ \int_0^{r'} r^2 |u(r)|^2 dr \left[ \frac{1}{2} g_S + \left( I - \frac{1}{2} + \frac{2I+1}{4(I+1)} m_p \phi_{SO}(r) r^2 \right) g_L \right] + \int_{r'}^{\infty} r^2 \left( \frac{r'}{r} \right)^3 |u(r)|^2 dr \left[ -\frac{2I-1}{8(I+1)} g_S + \left( I - \frac{1}{2} + \frac{2I+1}{4(I+1)} m_p \phi_{SO}(r) r^2 \right) g_L \right] \right\} \quad (2.27)$$

в случае  $I = L + 1/2$  и

$$\begin{aligned}
 F(r') = \frac{\mu_N}{\mu} \left\{ \int_0^{r'} dr r^2 |u(r)|^2 \left[ -\frac{I}{2(I+1)} g_S + \right. \right. \\
 \left. \left. \left( \frac{I(2I+3)}{2(I+1)} - \frac{2I+1}{4(I+1)} m_p \phi_{SO}(r) r^2 \right) g_L \right] + \right. \\
 \left. \int_{r'}^{\infty} r^2 \left( \frac{r'}{r} \right)^3 |u(r)|^2 dr \left[ \frac{2I+3}{8(I+1)} g_S + \right. \right. \\
 \left. \left. \left( \frac{I(2I+3)}{2(I+1)} - \frac{2I+1}{4(I+1)} m_p \phi_{SO}(r) r^2 \right) g_L \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{2.28}$$

в случае  $I = L - 1/2$ . Также, как и для водородоподобных ионов, для проведения расчёта поправки БВ необходимо решить уравнение Шрёдингера для валентного нуклона с потенциалом ВС (см. детали в подразделе 2.1.1). Как и ранее, для валентного протона мы полагаем  $g_L = 1$ , для валентного нейтрона  $g_L = 0$ . Параметр  $g_s$  определяется соотношениями (2.9) – (2.10).

В дополнение к одночастичной модели с потенциалом ВС, мы рассмотрели одночастичную модель с равномерным распределением валентного нуклона для нейтральных атомов. В этой модели плотность валентного нуклона  $|u(r)|^2$  является константой внутри ядра (см. соотношения (2.16) – (2.17)), а при проведении расчётов из соотношений (2.9) – (2.10) и (2.27) – (2.28) необходимо исключить слагаемые со спин-орбитальным взаимодействием [121].

Необходимо отметить, что вклад БВ в константу сверхтонкого расщепления атома или *молекулы* обладает одним интересным свойством. Согласно работе [14], вклад БВ в константу СТС, индуцированный тяжелым ядром, может быть разложен с очень высокой точностью (см. уравнение (29) в работе [14]) на электронный множитель,  $E$  и множитель, зависящий от распределения ядерной намагниченности,  $N$ . Как показано в работе [14], такая факторизация справедлива практически для любого электронного состояния независимо от применяемых методов учета эффектов электронной корреляции. При этом электронный

множитель зависит только от рассматриваемого электронного состояния. В то же время, множитель зависящий от распределения ядерной намагниченности не зависит от электронного состояния. Например, в работе [14] в качестве ядерного множителя был использован матричный элемент оператора вклада БВ на  $1s$ -функции соответствующего водородоподобного иона  $B_s$ . Из существования факторизации, следует, что на одном уровне теории электронной структуры отношение двух вкладов БВ, рассчитанных с использованием двух разных моделей распределения ядерной намагниченности, равно отношению ядерных частей и не должно зависеть от метода расчёта электронной структуры. Более того, это отношение не должно зависеть от реального электронного и зарядового состояния рассматриваемой системы с открытой оболочкой (мы не рассматриваем здесь ситуации, когда константа СТС определяется исключительно электроном в электронном состоянии с  $j \geq 3/2$ ).

### 2.1.3. Сверхтонкая магнитная аномалия

В приближении точечного ядра отношение констант сверхтонкого расщепления двух разных изотопов (обозначим их цифрами 1 и 2) в одном и том же электронном состоянии пропорционально отношению ядерных  $g$ -факторов изотопов. Однако, за рамками этого приближения, т. е. при учёте конечного размера ядра, это не так из-за эффектов БВ и БР. Соответствующая поправка  ${}^1\Delta^2$  называется сверхтонкой магнитной аномалией:

$${}^1\Delta^2 = \frac{A_1 g_2}{A_2 g_1} - 1, \quad (2.29)$$

где  $A_1$  и  $A_2$  — константы СТС [см. уравнение (2.20)] для рассматриваемого электронного состояния,  $g_1$  и  $g_2$  — ядерные  $g$ -факторы изотопов 1 и 2.

Рассмотрим, как можно учесть сверхтонкую магнитную аномалию при определении магнитных моментов короткоживущих изотопов [31–33, 35]. Обо-

значим стабильный изотоп цифрой 1, а короткоживущий — цифрой 2. Если известны магнитный момент стабильного изотопа  $\mu_1$  и сверхтонкая магнитная аномалия  ${}^1\Delta^2[b]$  для некоторого электронного состояния  $b$ , то с помощью измеренных констант СТС  $A_1$  и  $A_2$  для этого электронного состояния  $b$  можно определить магнитный момент  $\mu_2$  короткоживущего изотопа:

$$\mu_2 = \mu_1 \cdot \frac{A_2[b]}{A_1[b]} \cdot \frac{I_2}{I_1} \cdot (1 + {}^1\Delta^2[b]). \quad (2.30)$$

Вычисление аномалии  ${}^1\Delta^2[b]$  напрямую довольно затруднительно, так как получаемый результат сильно зависит от используемой модели ядра и её параметров. Тем не менее, как мы убедимся в дальнейшем, результат вычисления отношения аномалий

$${}^1k^2[a, b] = {}^1\Delta^2[a]/{}^1\Delta^2[b] \quad (2.31)$$

для двух электронных состояний  $a$  и  $b$  оказывается достаточно устойчивым. Благодаря этому факту оказывается возможным определение магнитного момента короткоживущего изотопа. Для этого, кроме теоретически рассчитанного отношения аномалий  ${}^1k^2[a, b]$ , необходимы экспериментальные значения сверхтонких констант  $A_{1,2}[a]$  и  $A_{1,2}[b]$  для электронных состояний  $a$  и  $b$  рассматриваемых ядер, а также магнитный момент стабильного изотопа  $\mu_1$ . Введём для удобства рассмотрения величину, называемую дифференциальной сверхтонкой магнитной аномалией  ${}^1\theta^2[a, b]$  [30, 33]:

$${}^1\theta^2[a, b] = \frac{A_1[a] A_2[a]}{A_2[b] A_1[b]} - 1 = \frac{1 + {}^1\Delta^2[a]}{1 + {}^1\Delta^2[b]} - 1. \quad (2.32)$$

Отметим, что  ${}^1\theta^2[a, b]$  не зависит от спинов и магнитных моментов рассматриваемых ядер. Как следует из первого равенства в уравнениях (2.32), для определения  ${}^1\theta^2[a, b]$  достаточно только экспериментальных значений сверхтонких констант. Путём несложных алгебраических преобразований из уравнения (2.32)



можно получить следующее соотношение [31–33]:

$${}^1\Delta^2[b] = \frac{{}^1\theta^2[a, b]}{{}^1k^2[a, b] - {}^1\theta^2[a, b] - 1}. \quad (2.33)$$

Определить искомый магнитный момент короткоживущего изотопа  $\mu_2$  можно подставив полученное значение  ${}^1\Delta^2[b]$  в уравнение (2.30).

С помощью теории, сформулированной в работе [14], можно качественно описать зависимость отношения аномалий и дифференциальной аномалии от выбора модели распределения ядерной намагниченности. Для удобства рассмотрения, перепишем уравнение (2.22), выделив поправку  $\delta$  на конечное распределение заряда по ядру:

$$A = A_0(1 - \varepsilon) = A'_0(1 - \delta)(1 - \varepsilon), \quad (2.34)$$

где  $A'_0$  — константа СТС в приближении точечного ядра. При этом, в главном порядке, магнитная аномалия определяется двумя слагаемыми, связанными с различиями в распределении намагниченности и заряда по ядру:

$${}^1\Delta^2 \approx {}^1\Delta_m^2 + {}^1\Delta_c^2 = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + \delta_2 - \delta_1. \quad (2.35)$$

Для изотопов с разными состояниями валентных нуклонов основной вклад в аномалию вносит магнитное слагаемое  $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$ , в то время как зарядовым слагаемым  $(\delta_2 - \delta_1)$  в этом случае можно пренебречь, т. е.  ${}^1\Delta^2 \approx \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ . Используя факторизацию поправок БВ [14] для тяжёлых элементов на электронной множитель  $E$  и ядерный  $N$ , можно получить следующее соотношение:

$${}^1\Delta^2[a] \approx \varepsilon_2[a] - \varepsilon_1[a] = E[a](N_2 - N_1). \quad (2.36)$$

Как можно заметить, отношение аномалий для двух электронных состояний зависит от отношения электронных множителей:

$${}^1k^2[a, b] = \frac{{}^1\Delta^2[a]}{{}^1\Delta^2[b]} \approx \frac{E[a]}{E[b]}. \quad (2.37)$$

На практике могут наблюдаться небольшие отклонения от этого равенства, так как оно получается, если пренебречь эффектом БР, который может быть важен, если поправки БВ для двух рассматриваемых изотопов одинаковы. Тем не менее, можно предположить, что основной вклад в погрешность расчёта отношения аномалий даёт погрешность моделирования электронной структуры. Отметим также, что дифференциальная аномалия зависит как от электронных, так и от ядерных множителей:

$${}^1\theta^2[a, b] \approx {}^1\Delta^2[a] - {}^1\Delta^2[b] = (E[a] - E[b])(N_2 - N_1). \quad (2.38)$$

#### 2.1.4. Вклад эффекта Бора – Вайскопфа в константу экранирования ядерного магнитного момента

С помощью молекулярного ЯМР эксперимента можно с высокой точностью определить магнитный момент ядра. Однако, из-за экранирования внешнего магнитного поля электронами молекулы, результатом измерений является так называемый нескорректированный магнитный момент  $\mu^{\text{uncorr.}}$ . Он связан с магнитным моментом ядра  $\mu$  следующим соотношением:

$$\mu = \mu^{\text{uncorr.}} / (1 - \sigma), \quad (2.39)$$

где  $\sigma$  – константа экранирования. Эта константа является изотропной частью тензора экранирования:  $\sigma = 1/3 \sum_a \sigma_{a,a}$ . Для определения тензора экранирования, соответствующего ядру  $j$  в рассматриваемой молекуле, можно использо-

вать следующее выражение:

$$\sigma_{a,b}^j = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \mu_{j,a} \partial V_b} \right|_{\mu_j=0, \mathbf{V}=0}, \quad (2.40)$$

где  $E$  — энергия системы,  $\mu_{j,a}$  —  $a$ -я компонента вектора магнитного момента  $\boldsymbol{\mu}_j$   $j$ -го ядра,  $V_b$  —  $b$ -я компонента вектора однородного внешнего магнитного поля  $\mathbf{V}$ .

При проведении практических расчётов в гамильтониан системы необходимо включить взаимодействие электронов с внешним магнитным полем  $\mathbf{V}$  и сверхтонкое взаимодействие с магнитными моментами ядер. Взаимодействие электронов в молекуле с внешним однородным магнитным полем  $\mathbf{V}$  можно описать следующим оператором, входящим в гамильтониан Дирака–Кулона:

$$H_B = \mathbf{V} \cdot \frac{c}{2} (\mathbf{r}_G \times \boldsymbol{\alpha}), \quad (2.41)$$

где  $\boldsymbol{\alpha}$  — матрицы Дирака, а  $\mathbf{r}_G = \mathbf{r} - \mathbf{R}_G$ ,  $\mathbf{R}_G$  — начало системы координат [93], от которого строится радиус-вектор электрона в этом уравнении. Сверхтонкое взаимодействие электрона с магнитным моментом  $\boldsymbol{\mu}_j$   $j$ -го ядра в приближении ТМД можно записать следующим образом:

$$H_{\text{HFS}} = \frac{1}{c} \boldsymbol{\mu}_j \cdot \frac{(\mathbf{r}_j \times \boldsymbol{\alpha})}{r_j^3}, \quad (2.42)$$

где  $\mathbf{r}_j = \mathbf{r} - \mathbf{R}_j$ ,  $\mathbf{R}_j$  — координата  $j$ -ого ядра. Обратите внимание, что взаимодействие (2.25) не учитывает эффект конечного распределения ядерной намагниченности. Однако, используя ту же замену [118, 129, 130], что и для нейтральных атомов, эффект БВ можно учесть:  $\boldsymbol{\mu} \rightarrow \boldsymbol{\mu}(r) = \boldsymbol{\mu}F(r)$ .

## 2.2. Расчёт поправки на конечное распределение намагниченности для атома таллия

### 2.2.1. Детали расчётов

При проведении расчётов мы использовали значения зарядовых радиусов для стабильных ядер из справочных таблиц [48]. Для короткоживущих изотопов таллия были использованы значения радиусов, приведённые в работе [138]. Магнитные моменты стабильных ядер были найдены в справочных таблицах [27], а короткоживущих изотопов таллия в работе [34]. Для удобства, значения всех перечисленных выше параметров сведены в таблицу 2.2.

Таблица 2.2. Применённые при проведении расчётов параметры ядер: состояние валентного нуклона, магнитный дипольный момент [26–28, 34, 81, 139] и среднеквадратичный зарядовый радиус [48, 138]. В квадратных скобках представлены значения магнитных моментов, использованные в предыдущих работах; они были пересмотрены в недавних статьях [26, 28, 81, 139].

Ядро	Состояние	$\mu_I/\mu_N$	$\langle r_c^2 \rangle^{1/2}$ (фм)
$^{185}\text{Re}$	$2d_{5/2}$	3.1567(3)(12) [3.1871(3)]	5.3596
$^{191}\text{Tl}^m$	$1h_{9/2}$	3.79(2)	5.4310
$^{193}\text{Tl}^m$	$1h_{9/2}$	3.84(3)	5.4382
$^{203}\text{Tl}$	$3s_{1/2}$	1.62225787(12)	5.4666
$^{205}\text{Tl}$	$3s_{1/2}$	1.63821461(12)	5.4759
$^{209}\text{Bi}$	$1h_{9/2}$	4.092(2) [4.1106(2)]	5.5211

Для получения волновой функции валентного нуклона в одночастичной модели ядра с потенциалом ВС мы численно решали радиальное уравнение Шрёдингера на сетке. Необходимая для этого программа была разработана автором данной диссертации. Полученные в ходе решения плотности вероятности распределения валентного нуклона для различных ядер представлены на рис. 2.1. Для получения электронных волновых функций водородоподобных ионов было выполнено численное решение уравнения Дирака с применением конечного базисного набора из гауссовых функций. В данный набор было включено 50  $s$  функций с показателями экспонент, образующими геометрическую

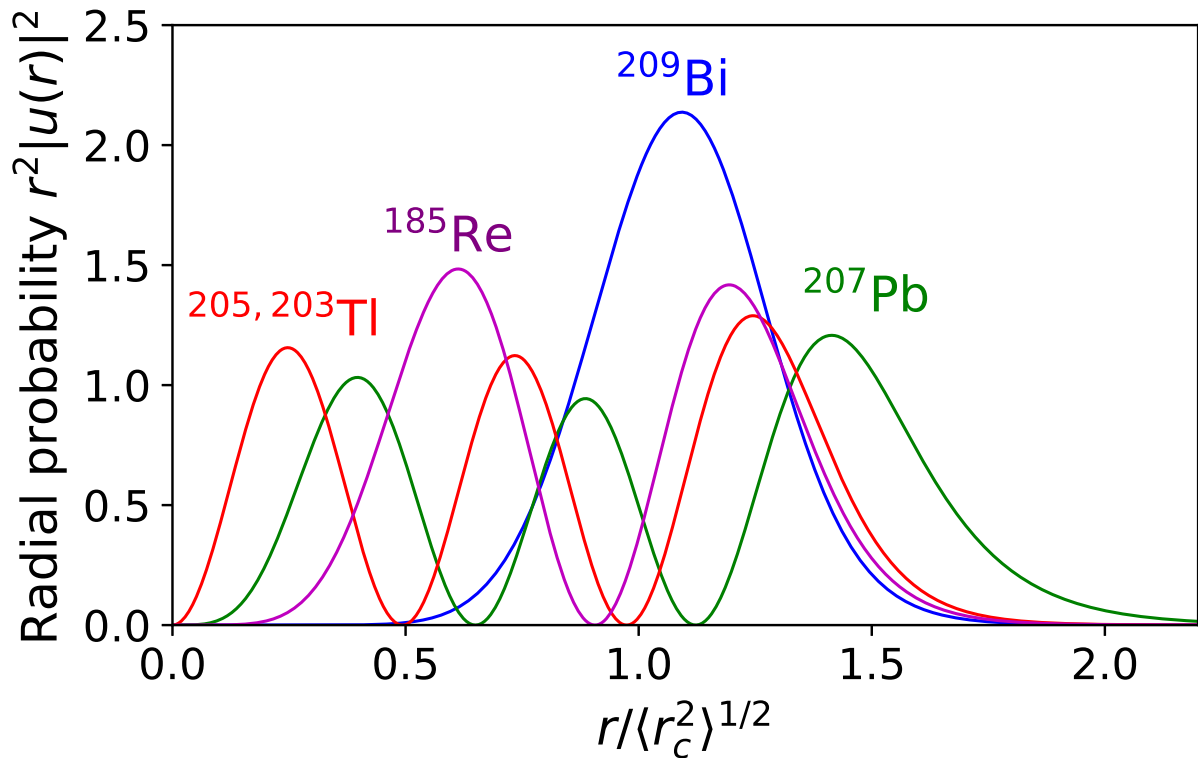


Рис. 2.1. Радиальные плотности вероятности распределения валентного нуклона, рассчитанные для различных ядер. Плотности изотопов  $^{203}\text{Tl}$  и  $^{205}\text{Tl}$  обозначены одной линией, так как они практически идентичны в масштабах рисунка.

прогрессию. Знаменатель данной прогрессии 1.8, а наибольший элемент –  $5 \cdot 10^8$ .

При проведении расчётов СТС нейтрального атома таллия эффекты КЭД не учитывались. Атомные орбитали, необходимые для проведения корреляционных расчётов, были получены в рамках метода DHF, где оператор Фока определялся усреднением по конфигурациям электронных оболочек  $6p_{j=1/2}^1$  и  $6p_{j=3/2}^1$  для электронных состояний  $6p^2P_{1/2}$  и  $6p^2P_{3/2}$ . Основные корреляционные полнэлектронные расчёты были выполнены в рамках метода CCSD(T) [89, 90] с гамильтонианом Дирака–Кулона. При проведении этих расчётов мы использовали неконтрактированный базисный набор Dyall AAE4Z [98], дополненный одной  $h$  и одной  $i$  функциями. Суммарно этот набор состоял из  $35s$ ,  $32p$ ,  $22d$ ,  $16f$ ,  $10g$ ,  $5h$  и  $2i$  функций. Далее в этой главе мы будем обозначать его LBas.

Энергия виртуальных орбиталей в этих расчётах была ограничена значением  $10000 E_h$ . Такое высокое ограничение по энергии важно для корректного описания поведения электронной волновой функции вблизи атомного ядра, что было продемонстрировано в работах [10, 18]. После проведения основного расчёта, нами были вычислены поправки на неполноту базисного набора и эффекты межэлектронной корреляции за рамками метода CCSD(T). Поправка на конечный размер базисного набора была вычислена в рамках метода CCSD(T) с использованием расширенного базисного набора, состоящего из  $44s$ ,  $40p$ ,  $31d$ ,  $24f$ ,  $15g$ ,  $9h$  и  $8i$  функций. В этих расчетах остовные  $1s - 3d$ -электроны были исключены из решения корреляционной задачи, а виртуальные орбитали были ограничены сверху энергий  $150 E_h$ . Для оценки вклада корреляционных эффектов в константу СТС за рамками метода CCSD(T) были проведены расчёты методом CCSDT(Q) [110, 111, 140]. При проведении этих расчётов мы использовали базисный набор SBas, включающий в себя  $30s$ ,  $26p$ ,  $15d$ , и  $9f$  функций. Этот набор является расширенной версией базисного набора CVDZ [95, 97], дополненного несколькими диффузными функциями. Как и при вычислении поправки на конечный размер базисного набора,  $1s - 3d$ -электроны были исключены из решения электронной задачи. Вклад взаимодействия Гаунта в сверхтонкое расщепление был вычислен Д. Е. Майсоном методом CCSD(T) с использованием базисного набора SBas в работе [34]. Для расчёта матричных элементов оператора сверхтонкого взаимодействия в приближении ТМД был использован код, разработанный Л. В. Скрипниковым в работе [141]. Код для проведения расчётов СТС с конечным распределением намагниченности по ядру был разработан автором данной диссертации.

Таблица 2.3. Вычисленные значения поправки БВ  $\varepsilon$  (в %) с использованием одночастичной модели ВС для различных водородоподобных ионов в основном электронном состоянии  $1s$ . Без или с SO обозначает учтено или нет спин-орбитальное взаимодействие при решении ядерной задачи.

	$^{185}\text{Re}^{74+}$	$^{203}\text{Tl}^{80+}$	$^{205}\text{Tl}^{80+}$	$^{209}\text{Bi}^{82+}$
Работа [117]	1.18	1.74	1.74	1.31
Работа [118], ур. (2.14), (2.15), без SO	1.20	1.77	1.77	1.33
Работа [118], ур. (2.14), (2.15), с SO	1.22	1.79	1.79	1.18
Эта работа, ур. (2.14), (2.15), без SO	1.20	1.78	1.78	1.29
Эта работа, ур. (2.14), (2.15), с SO	1.22	1.80	1.79	1.17
Эта работа, ур. (2.12), (2.13), без SO	1.30	1.87	1.87	1.43
Эта работа, ур. (2.12), (2.13), с SO	1.32	1.89	1.89	1.30
Эксперимент	1.34	2.21	2.23	1.02

### 2.2.2. Водородоподобный ион таллия

Для проверки разработанных методов расчёта поправки БВ в одночастичной модели ядра с потенциалом ВС были проведены расчёты для ряда водородоподобных ионов. В таблице 2.3 приведены полученные значения, а также их сравнение с полученными в предыдущих работах результатами [117, 118]. Как можно заметить, разница между текущими и предыдущими результатами получается достаточно небольшой. Её можно объяснить использованием разных моделей распределения заряда ядра. В данной работе была использована гауссова модель распределения заряда [142], а в предыдущих была использована модель распределения Ферми. Применение гауссовой модели в данной работе обусловлено тем, что с её помощью будет возможно производить расчёты СТС не только для нейтральных атомов, но и молекул.

В таблице 2.3 помимо результатов теоретических расчётов представлены также значения поправки БВ, полученные из экспериментальных данных [143, 144] с помощью следующего соотношения:

$$\varepsilon_{\text{exp}} = 1 - \frac{(A^{\text{exp}} - \Delta A^{\text{QED}})}{\frac{\mu}{I \cdot M_J} \langle \Psi_{JM_J} | \frac{[\mathbf{r}_{el} \times \boldsymbol{\alpha}]_z}{r_{el}^3} | \Psi_{JM_J} \rangle}. \quad (2.43)$$

Для вычисления знаменателя в этом соотношении мы использовали данные из работы [118], а также наиболее современные значения ядерных магнитных моментов. Вклад эффектов КЭД был найден в работах [118, 145, 146]. Необходимо отметить, что для одночастичной модели существует слабая зависимость результата расчёта поправки БВ от магнитного момента, так как от его величины зависит параметр  $g_S$  [см. уравнения (2.7) – (2.10)]. В связи с этим, для возможности сравнения результатов, при расчёте поправки БВ для водородоподобных ионов мы использовали те же значения магнитных моментов, которые использовались в предыдущих работах. Тем не менее, для определения экспериментального значения поправки БВ мы использовали современные значения ядерных магнитных моментов [26, 28, 139] (см. таблицу 2.2). Кроме того отметим, что из таблицы 2.3 следует, что приближённые уравнения (2.14) и (2.15) дают достаточно хорошее приближение к более точным уравнениям (2.12) и (2.13).

### 2.2.3. Сверхтонкая структура в нейтральном атоме таллия

В таблицах 2.4 и 2.5 представлены результаты расчёта констант СТС для нейтрального атома  $^{205}\text{Tl}$  в основном электронном состоянии  $6p^2P_{1/2}$  и первом возбужденном состоянии  $6p^2P_{3/2}$ . Во втором столбце представлены результаты в приближении ТМД. В третьем столбце приведены результаты в модели равномерно намагниченного шара [34]. В последнем столбце представлены результаты, полученные в рамках одночастичной модели с потенциалом ВС. Эти значения были получены с помощью соотношения (2.27) для одноэлектронных матричных элементов. Из таблиц 2.4 и 2.5 для  $^{205}\text{Tl}$  можно заметить хорошее согласие между результатами, полученными в модели равномерно намагниченного шара и одночастичной модели ВС. Помимо полного значения констант СТС, в таблицах 2.4 и 2.5 приведён отдельно вклад БВ,  $-A^{\text{BW}}$  (см. цифры в скобках).



Как было отмечено ранее, из-за факторизации вклада БВ на электронный и ядерный множители, отношение вкладов БВ, вычисленных в разных моделях распределения намагниченности, не должно зависеть от рассматриваемого электронного состояния и метода моделирования электронной структуры. Согласно нашим данным, для состояний  $6p^2P_{1/2}$  и  $6p^2P_{3/2}$  нейтрального Tl и  $1s^2S_{1/2}$  водородоподобного Tl эта гипотеза действительно подтверждается (с погрешностью менее 1%).

Таблица 2.4. Вычисленные значения постоянной сверхтонкого расщепления (в МГц) нейтрального атома таллия  $^{205}\text{Tl}$  в электронном состоянии  $6p^2P_{1/2}$  с использованием различных ядерных моделей и методов электронной теории. В скобках указан вклад эффекта БВ  $-A^{\text{BW}}$ .

Метод	ТМД	Шар	ВС
DHF	18805	18681	18696
		(-124)	(-109)
CCSD	21965	21807	21826
		(-158)	(-139)
CCSD(T)	21524	21372	21390
		(-152)	(-134)
+Поправка на базис	-21	-	-
+CCSDT - CCSD(T)	+73	-	-
+CCSDT(Q) - CCSDT	-5	-	-
+Гаунт	-83	-	-
Итого <sup>a</sup>	21488	21337	21354

<sup>a</sup>Вместо недостающих поправок были использованы значения вкладов, полученных в модели точечного диполя (приведены в первом столбце).

Основным источником погрешности при расчёте константы СТС для состояния  $6p^2P_{1/2}$  является пренебрежение эффектами КЭД. Для основного состояния водородоподобного Tl [118, 143], как и для уже исследованных тяжелых нейтральных систем [3], вклад КЭД в константу СТС составляет менее 1%. Исходя из этого можно ожидать, что вклад эффектов КЭД в константу СТС для состояния  $6p^2P_{1/2}$  имеет тот же порядок величины. Погрешность учёта эффектов межэлектронной корреляции можно оценить как вклад пертурбативных четырёхкратных кластерных амплитуд. Вклад в погрешность, обусловленный

неполнотой базисного набора, можно оценить как величину поправки на базис. С учётом всех рассмотренных выше вкладов, итоговая теоретическая погрешность для состояния  $6p^2P_{1/2}$  составляет не более 1% от полного значения константы СТС. Таким образом, результаты расчётов с применением модели равномерно намагниченного шара и одночастичной модели ВС в рамках погрешности хорошо согласуются с экспериментальным значением 21310.835(5) МГц [119].

Из таблицы 2.5 следует, что в случае состояния  $6p^2P_{3/2}$  *относительный* вклад корреляционных эффектов в константу сверхтонкого расщепления достаточно велик, в отличие от состояния  $6p^2P_{1/2}$ . Тем не менее, при проведении расчётов удалось добиться сходимости по уровню учёта эффектов межэлектронной корреляции. В предыдущих исследованиях также был отмечен сильный *относительный* вклад корреляционных эффектов [135, 147]. Как видно из таблицы 2.5, вкладом пертурбативных четырёхкратных кластерных амплитуд в константу СТС нельзя пренебречь. Кроме того, значительный корреляционный вклад объясняет худшее согласие между различными теоретическими значениями константы сверхтонкого расщепления (см. таблицу 2.6). В случае состояния  $6p^2P_{1/2}$  *относительный* вклад межэлектронной корреляции намного меньше (см. таблицы 2.4 и 2.5). Качественно, такой значительный вклад корреляционных эффектов в константу СТС для состояния  $6p^2P_{3/2}$  можно объяснить небольшим корреляционным примешиванием конфигураций, имеющих гораздо большие матричные элементы оператора сверхтонкого взаимодействия по сравнению с основной конфигурацией, соответствующей однократно занятой  $6p_{3/2}$  орбитали. Последний матричный элемент достаточно мал, так как амплитуда  $6p_{3/2}$  орбитали в окрестности ядра Tl незначительна. Отметим также, что для состояния  $6p^2P_{3/2}$  *абсолютное* значение вклада корреляционных эффектов в константу СТС составляет 1167 МГц. Это меньше абсолютного значения вклада корреляционных эффектов в константу СТС состояния  $6p^2P_{1/2}$ : 2651 МГц. Однако, в случае состояния  $6p^2P_{1/2}$  вклад корреляционных эффектов не явля-

ется доминирующим, так как матричный элемент основной конфигурации, отвечающий однократно занятой  $6p_{1/2}$  орбитали, значительно больше.

Таблица 2.5. Вычисленные значения константы сверхтонкого расщепления (в МГц) нейтрального атома таллия  $^{205}\text{Tl}$  в электронном состоянии  $6p^2P_{3/2}$  с использованием различных ядерных моделей и методов электронной теории. В скобках указан вклад эффекта БВ  $-A^{\text{BW}}$ .

Метод	ТМД	Шар	ВС
DHF	1415	1415	1415
CCSD	6	40	36
		(+34)	(+30)
CCSD(T)	244	273	269
		(+29)	(+25)
+Поправка на базис	+4	–	–
+CCSDT – CCSD(T)	–49	–	–
+CCSDT(Q) – CCSDT	+14	–	–
+Гаунт	+1	–	–
Итого <sup>a</sup>	214	243	239

<sup>a</sup>Вместо недостающих поправок были использованы значения вкладов, полученных в модели точечного диполя (приведены в первом столбце).

Вычисленное значение поправки БВ для атома  $^{205}\text{Tl}$  в состоянии  $6p^2P_{3/2}$  составляет  $-14\%$  в модели равномерно намагниченного шара и  $-12\%$  в модели ВС. Тем не менее, для обеих моделей полученное значение имеет противоположный знак относительно поправки БВ к константе сверхтонкого расщепления в состоянии  $6p^2P_{1/2}$  (см. таблицу 2.7). Качественно, объяснить такую значительную величину поправки БВ и её знак можно с помощью следующих соображений. В рамках используемого в настоящем исследовании в качестве стартового приближения Крамерс-ограниченного метода DHF поправка БВ пренебрежимо мала для состояния  $6p^2P_{3/2}$ , так как орбиталь  $6p_{3/2}$  (единственная в рассматриваемом приближении, способная давать вклад в константу СТС) обладает незначительной амплитудой внутри ядра. В то же время, в рамках данного приближения константа СТС достаточно велика: 1415 МГц (см. таблицу 2.5). Однако, при учёте корреляционных эффектов, в том числе спиновой поляризации электронов  $1s..6s$ , картина меняется. Теперь вклад в поправку БВ и константу СТС

могут вносить  $s_{1/2}$ - и  $p_{1/2}$ - функции. Как можно заметить из таблицы 2.5, вклад корреляционных эффектов, определяемый как разность полученных методами CCSD(T) и DHF констант сверхтонкого расщепления, уменьшает значение на уровне DHF приблизительно в 6 раз. Также из таблицы 2.5 следует, что абсолютное значение корреляционного вклада в постоянную СТС  $\Delta A_{corr}$  уменьшается при переходе от модели ТМД к моделям с конечным распределением намагниченности:  $\Delta A_{corr}[\text{ТМД}] = -1171$  МГц,  $\Delta A_{corr}[\text{Шар}] = -1142$  МГц и  $\Delta A_{corr}[\text{ВС}] = -1146$  МГц. Отметим, что вклад БВ составляет 29 МГц в модели равномерно намагниченного шара и 25 МГц в модели ВС, т. е. в обеих моделях уменьшает абсолютное значение  $\Delta A_{corr}$ . Это похоже на наблюдаемую наиболее часто картину, когда поправка БВ уменьшает абсолютное значение константы СТС. Однако для вычисления поправки БВ  $\varepsilon$  необходимо полное значение константы сверхтонкого расщепления, т. е. сумма вклада на уровне DHF и вклада корреляционных эффектов, как это сделано везде в настоящем исследовании. Как было отмечено ранее, для состояния  $6p^2P_{3/2}$  эти вклады обладают противоположными знаками и в значительной мере друг друга компенсируют, что приводит к малому значению константы сверхтонкого расщепления и огромному значению поправки БВ  $\varepsilon$ . Согласно определению, поправка БВ  $\varepsilon$  обратно пропорциональна константе СТС. Таким образом, в предельном случае абсолютно точного сокращения вклада орбитали  $6p_{3/2}$  и корреляционного вклада, поправка БВ формально получилась бы бесконечной.

Результаты расчётов с применением модели равномерно намагниченного шара и модели ВС согласуются с экспериментальным значением 265.0383(1) МГц, полученным в работе [120]. Погрешность, обусловленную выбором модели распределения намагниченности, можно оценить как разность результатов в этих моделях. Она составляет всего лишь несколько МГц. Учитывая результаты предыдущих исследований для тяжелых нейтральных систем [3], мы ожидаем, что вклад эффектов КЭД будет не более нескольких процентов. Однако, тео-

рентгеновское исследование вклада КЭД в константу СТС для состояния  $6p^2P_{3/2}$  атома Tl представляет значительный интерес. Учитывая вклад пертурбативных четырёхкратных кластерных амплитуд, а также величину поправки на неполноту базисного набора, общую теоретическую погрешность можно оценить на уровне 10% от итогового значения. Однако, также отметим, что общая теоретическая погрешность составляет приблизительно 2% от полного вклада корреляционных эффектов.

Таблица 2.6. Итоговые значения констант сверхтонкого расщепления в приближении ТМД для  $^{205}\text{Tl}$  (в МГц) в сравнении с предыдущими работами.

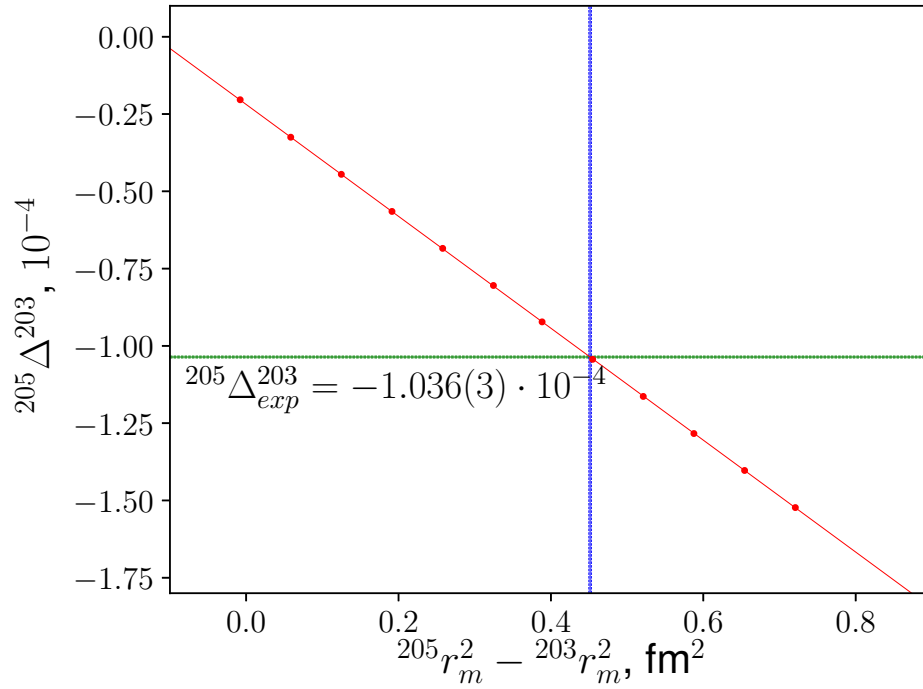
	$6p^2P_{1/2}$	$6p^2P_{3/2}$
Работа [148]	21053	–
Работа [149]	21390	353
Работа [147]	21430	317
Эта работа	21488	214

Таблица 2.7. Вычисленные значения поправки БВ  $\varepsilon$  (в %) к константам СТС состояний  $6p^2P_{1/2}$  и  $6p^2P_{3/2}$  в  $^{205}\text{Tl}$ .

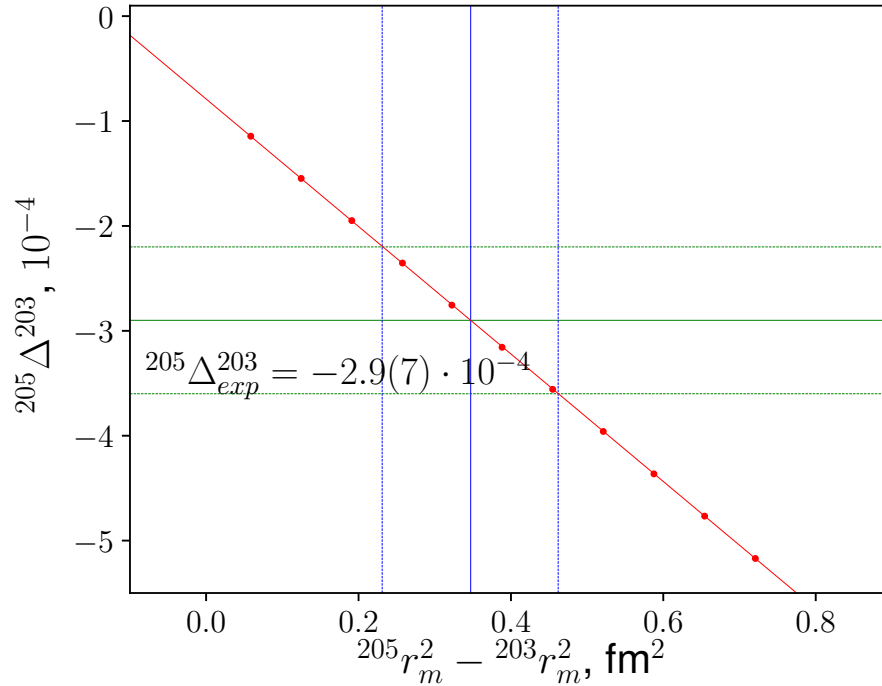
Модель ядра	Шар	ВС
$6p^2P_{1/2}$	0.7	0.6
$6p^2P_{3/2}$	–14	–12

Перейдём теперь к рассмотрению сверхтонкой магнитной аномалии. Продемонстрировать зависимость данной величины от параметров ядерной модели проще всего на примере модели равномерно намагниченного шара. Для этого мы провели серию расчётов магнитной аномалии  $^{205}\Delta^{203}$  для электронных состояний  $6p^2P_{1/2}$  и  $7s^2S_{1/2}$ , варьируя среднеквадратичные модельные магнитные радиусы  $r_m$  рассматриваемых изотопов. В проведённых расчетах для  $^{203}\text{Tl}$  и  $^{205}\text{Tl}$  использовались экспериментальные зарядовые радиусы. Вычисление аномалий проводились в рамках метода CCSD(T) с использованием базисного набора LBas. Эффекты КЭД при этом не учитывались. Основываясь на результатах

для водородоподобного таллия, можно предположить, что разница между неизвестными КЭД поправками  $x_{rad}$  (см. уравнение (2.1)) в сверхтонкие константы незначительна для рассматриваемых изотопов. В связи с этим, вкладом КЭД в аномалию можно пренебречь. Полученные зависимости  $^{205}\Delta^{203}$  от разницы квадратов модельных магнитных радиусов  $^{205}r_m^2 - ^{203}r_m^2$  приведены на графиках 2.2(a) и 2.2(b). Необходимо отметить, что в данном случае  $r_m$  является лишь параметром модели. Помимо теоретической зависимости, на графиках также приведены экспериментальные значения сверхтонкой аномалии. Они были получены с помощью измеренных в работах [119, 150] констант СТС электронных состояний  $6p^2P_{1/2}$  и  $7s^2S_{1/2}$ , а также отношения магнитных моментов из справочника [27]. Погрешность экспериментального значения магнитной аномалии  $^{205}\Delta^{203}$  составляет порядка 0.3% для состояния  $6p^2P_{1/2}$  и 24% для состояния  $7s^2S_{1/2}$ . На графиках 2.2(a) и 2.2(b) сплошной горизонтальной линией обозначается экспериментальное значение, а пунктирной горизонтальной его погрешность. Рассматривая пересечение рассчитанной зависимости, аппроксимируемой линейными функциями, с горизонтальными пунктирными линиями, можно извлечь разность квадратов модельных магнитных радиусов  $^{205}r_m^2 - ^{203}r_m^2$  и её погрешность. Как было отмечено выше, экспериментальное значение аномалии для состояния  $7s^2S_{1/2}$  известно со значительной погрешностью (см. рис. 2.2(b)). Однако, значение разности квадратов модельных магнитных радиусов  $^{205}r_m^2 - ^{203}r_m^2$ , определенное выше из данных для состояния  $6p^2P_{1/2}$ , позволяет предсказать значение аномалии  $^{205}\Delta^{203}[7s^2S_{1/2}] = -3.54(14) \cdot 10^{-4}$  с меньшей погрешностью. После проведения более точного эксперимента это значение можно будет проверить. Главный вывод, который можно сделать из рассмотрения рис. 2.2(a) и 2.2(b) заключается в том, что магнитная аномалия действительно сильно зависит от параметров используемой ядерной модели. Перейдём к рассмотрению отношения аномалий для двух состояний и дифференциальной аномалии.



(a)



(b)

Рис. 2.2. Рассчитанная зависимость сверхтонких магнитных аномалий  $^{205}\Delta^{203}$  состояний (а)  $6p^2P_{1/2}$  и (б)  $7s^2S_{1/2}$  от разницы квадратов модельных магнитных радиусов  $^{205}r_m^2 - ^{203}r_m^2$ . Сплошная и пунктирные горизонтальные линии обозначают экспериментальное значение с его погрешностью [119, 150]; рассчитанные значения обозначены точками, а вертикальные линии показывают зафиксированное значение разности квадратов модельных магнитных радиусов с погрешностью.

В таблице 2.8 приведены результаты расчёта отношений сверхтонких магнитных аномалий  $^{205}k^x[7s^2S_{1/2}, 6p^2P_{1/2}]$ , где  $x$  –  $^{203}\text{Tl}$ ,  $^{193}\text{Tl}^m$  или  $^{191}\text{Tl}^m$ . Данные значения были получены с применением различных методов расчёта электронной структуры и трех моделей распределения намагниченности по ядру: модели равномерно намагниченного шара [34] и одночастичных моделей РР и ВС. При этом в модели равномерно намагниченного шара его радиус был выбран равным зарядовому радиусу. Полученные в разных моделях значения достаточно хорошо согласуются между собой. Этот факт подтверждает соображения, приведённые выше в подразделе 2.1.3. Таким образом, для определения магнитных моментов короткоживущих изотопов может быть использовано вычисленное теоретически отношение сверхтонких магнитных аномалий для пары электронных состояний. Также отметим, что для стабильных изотопов таллия эффекты распределения заряда и намагниченности дают сопоставимые вклады в аномалии, а следовательно, и в их отношение. Тем не менее, для изотопов с разной структурой ядер, например с разным состоянием валентного нуклона, основной вклад в аномалию вносит эффект БВ.

Таблица 2.8. Отношение сверхтонких магнитных аномалий  $^{205}k^x[7s^2S_{1/2}, 6p^2P_{1/2}]$ , где  $x$  это  $^{203}\text{Tl}$ ,  $^{193}\text{Tl}^m$  или  $^{191}\text{Tl}^m$ . Для моделей Шара и РР среднеквадратичный магнитный радиус был выбран равным экспериментальному среднеквадратичному зарядовому радиусу.

Ядро	Метод	Шар	РР	ВС
$^{203}\text{Tl}$	DHF	3.77	3.77	3.85
	CCSD	3.38	3.38	3.44
	CCSD(T)	3.47	3.47	3.54
$^{193}\text{Tl}^m$	DHF	3.73	3.55	3.54
	CCSD	3.36	3.23	3.22
	CCSD(T)	3.45	3.32	3.31
$^{191}\text{Tl}^m$	DHF	3.74	3.55	3.54
	CCSD	3.36	3.23	3.22
	CCSD(T)	3.46	3.32	3.31

В таблице 2.9 представлены полученные значения дифференциальных магнитных аномалий  $^{205}\theta^x[7s^2S_{1/2}, 6p^2P_{1/2}]$  [см. уравнение (2.32)], где  $x$  — это  $^{203}\text{Tl}$ ,



$^{193}\text{Tl}^m$  или  $^{191}\text{Tl}^m$ . Для проведения расчётов, как и в прошлом случае, были использованы три модели распределения намагниченности по ядру: модель равномерно намагниченного шара и одночастичные модели РР и ВС. Вычисленные значения дифференциальной аномалии для короткоживущих изотопов  $^{193}\text{Tl}^m$  и  $^{191}\text{Tl}^m$  несколько меньше оценки  $^{205}\theta^{x(I=9/2)}[7s^2S_{1/2}, 6p^2P_{1/2}] = -1.2 \cdot 10^{-2}$ , полученной в работе [33]. Данное различие может быть объяснено использованием в работе [33] эффективного значения орбитального  $g$ -фактора валентного нуклона  $g_L = 1.16$  из работы [151]. В тоже время, в настоящей работе мы использовали значение  $g_L = 1.0$ . Для проверки этого предположения, на уровне DHF были выполнены расчёты с использованием эффективного значения  $g_L$  из статьи [151] и соответствующего значения  $g_S$ , полученное с помощью уравнений (2.9) и (2.10). При этом были получены следующие результаты:  $^{205}\theta^{x(I=9/2)}[7s^2S_{1/2}, 6p^2P_{1/2}] = -1.13 \cdot 10^{-2}$  и  $^{205}\theta^{x(I=9/2)}[7s^2S_{1/2}, 6p^2P_{1/2}] = -0.95 \cdot 10^{-2}$  для одночастичных моделей РР и ВС, соответственно. Таким образом, результаты расчёта подтверждают предположение.

Таблица 2.9. Дифференциальные сверхтонкие магнитные аномалии  $^{205}\theta^x[7s^2S_{1/2}, 6p^2P_{1/2}]$ , где  $x$  это  $^{203}\text{Tl}$ ,  $^{193}\text{Tl}^m$  или  $^{191}\text{Tl}^m$ ,  $10^{-4}$ . Для моделей Шара и РР среднеквадратичный магнитный радиус был выбран равным экспериментальному среднеквадратичному зарядовому радиусу. В последнем столбце представлены экспериментальные значения [33, 119, 150].

Ядро	Метод	Шар	РР	ВС	Эксперимент
$^{203}\text{Tl}$	DHF	-1.09	-1.09	-0.86	
	CCSD	-1.05	-1.05	-0.83	-1.9(8)
	CCSD(T)	-1.06	-1.06	-0.84	
$^{193}\text{Tl}^m$	DHF	-5.14	-93	-69	
	CCSD	-4.92	-90	-66	-129(62)
	CCSD(T)	-4.98	-91	-67	
$^{191}\text{Tl}^m$	DHF	-6.06	-96	-72	
	CCSD	-5.80	-92	-69	-154(60)
	CCSD(T)	-5.87	-93	-70	

Из таблицы 2.9 следует, что точность расчёта дифференциальной магнитной аномалии зависит от уровня учёта эффектов межэлектронной корреляции

меньше, чем для отношения магнитных аномалий. Для стабильных изотопов таллия, т. е. для дифференциальной магнитной аномалии  $^{205}\theta^{203}[7s^2S_{1/2}, 6p^2P_{1/2}]$ , экспериментальные значения и результаты расчётов дают один и тот же порядок величины. Однако, для короткоживущих изотопов  $^{193}\text{Tl}^m$  и  $^{191}\text{Tl}^m$  одностичные модели ядра позволяют получить результаты гораздо точнее, чем модель равномерно намагниченного шара. Данный факт может быть объяснен следующим образом. Стабильные изотопы  $^{205}\text{Tl}$  и  $^{203}\text{Tl}$  обладают схожей ядерной структурой, валентный нуклон находится в состоянии  $s_{1/2}$  с нулевым орбитальным моментом (см. таблицу 2.2). В этом случае одностичная модель РР сводится к модели равномерно намагниченного шара. С короткоживущими изотопами  $^{193}\text{Tl}^m$  и  $^{191}\text{Tl}^m$  ситуация другая, в этом случае валентный нуклон находится в состоянии с ненулевым орбитальным моментом. В результате из таблицы 2.9 можно сделать вывод, что при рассмотрении пар ядер с различной структурой необходимо использовать более сложные модели, чем модель равномерно намагниченного шара.

В таблице 2.10 представлены значения магнитных моментов, полученные из соотношений (2.30) – (2.33) с использованием рассчитанного в данной работе отношения аномалий (см. таблицу 2.8) и экспериментальных значений постоянных СТС из работы [33]. Для изотопов  $^{193}\text{Tl}^m$  и  $^{191}\text{Tl}^m$  отношение аномалий совпадает в пределах погрешности. Остальные изотопы в таблице 2.10 обладают схожей ядерной структурой, так как тоже имеют один валентный протон в состоянии  $1h_{9/2}$ . В связи с этим, то же самое значение отношения аномалий 3.31(10) было использовано и для других изотопов. Следуя работе [33], мы использовали среднее значение экспериментальной дифференциальной аномалии  $^{205}\theta^{x(I=9/2)}[7s^2S_{1/2}, 6P_{1/2}] = -1.53(37) \cdot 10^{-2}$  при определении магнитных моментов рассматриваемых изотопов. Полученные в рамках этого подхода значения представлены в третьем столбце таблицы 2.10. Сравнив эти значения с результатами работы [33] можно заметить хорошее согласие между ними. Тем не ме-

нее, из-за отличия в используемом значении отношения аномалий, значения всё-таки отличаются. В настоящем исследовании при определении магнитных моментов мы использовали одночастичную модель с потенциалом ВС, а в работе [33] была применена одночастичная модель с равномерным распределением валентного нуклона из работы [117]. Кроме того, можно использовать подход, в котором дифференциальная аномалия определяется для каждого изотопа отдельно с помощью уравнения (2.32). Для этого мы использовали экспериментальные значения постоянных СТС  $A_{205}[7s^2S_{1/2}] = 12296.1(7)$  из работы [150],  $A_{205}[6p^2P_{1/2}] = 21310.835(5)$  из работы [119], а также сверхтонкие константы для короткоживущих изотопов таллия из работы [33]. В последнем столбце таблицы 2.10 представлены результаты полученные с помощью данного подхода. Полученные значения магнитных моментов хорошо согласуются со значениями  $\mu(^{193}\text{Tl}^m) = 3.84(3)\mu_N$  и  $\mu(^{191}\text{Tl}^m) = 3.79(2)\mu_N$ , определёнными автором диссертации в работе [34] с применением того же подхода и значением отношения аномалий, вычисленным в модели равномерно намагниченного шара. Отметим, что основным источником погрешности определения магнитных моментов является экспериментальная погрешность измерения констант СТС короткоживущих изотопов. Таким образом, используя теоретические данные полученные в настоящей работе, значения магнитных моментов можно будет уточнить после проведения более точных экспериментов.

Помимо рассмотренных выше нейтронодефицитных изотопов Tl, в работе [80] были проведены измерения сверхтонких констант для изотопов  $^{207}\text{Tl}^g$  и  $^{209}\text{Tl}$ . Так как они имеют похожую ядерную структуру на  $^{203}\text{Tl}$  с валентным протоном в состоянии  $3s_{1/2}$ , для интерпретации экспериментальных данных было использовано значение отношения аномалий  $^{205}k^{203}[7s^2S_{1/2}, 6p^2P_{1/2}] = 3.54(14)$ , вычисленное в данном исследовании (см. таблицу 2.8). С его помощью в работе [80] были определены значения магнитных моментов  $\mu(^{207}\text{Tl}^g) = 1.868(6)\mu_N$  и  $\mu(^{209}\text{Tl}) = 1.735(28)\mu_N$ .

Таблица 2.10. Магнитные моменты  $\mu(\mu_N)$  для короткоживущих изотопов таллия с  $I = 9/2$ , полученные с использованием теоретически рассчитанного отношения аномалий в модели ВС. В двух последних столбцах первая погрешность соответствует эксперименту, а вторая – точности теоретического расчёта отношения магнитных аномалий.

Ядро	Работа [33]	Эта работа <sup>a</sup>	Эта работа <sup>b</sup>
$^{187}\text{Tl}^m$	3.707(22)	3.710(22)(2)	3.687(38)(2)
$^{189}\text{Tl}^m$	3.756(22)	3.758(22)(2)	3.764(42)(2)
$^{191}\text{Tl}^m$	3.781(22)	3.783(22)(2)	3.785(24)(2)
$^{193}\text{Tl}^m$	3.824(22)	3.827(22)(2)	3.841(25)(2)

<sup>a</sup>Значения получены с использованием усредненного значения дифференциальной аномалии.

<sup>b</sup>Значения получены с использованием отдельных экспериментальных значений дифференциальных аномалий.

### 2.3. Учёт вклада конечного распределения

#### намагниченности в константу экранирования ЯМР для молекулярного аниона $\text{ReO}_4^-$

В настоящей диссертации было исследовано влияние конечного распределения намагниченности по ядру на константу экранирования для молекулярного аниона  $\text{ReO}_4^-$ . Для этого была использована замена, заданная уравнением (2.26) в операторе сверхтонкого взаимодействия (2.25) в рамках одночастичной модели ВС, рассмотренной в подразделе 2.1.1. При этом были использованы методы и компьютерный код, разработанные автором данной диссертации. Моделирование электронной структуры и расчёт остальных вкладов в константу экранирования были выполнены Л. В. Скрипниковым. Полученные результаты приведены в таблице 2.11. Для обоих рассмотренных изотопов  $^{185}\text{Re}$  и  $^{187}\text{Re}$  вклад распределения ядерной намагниченности оказался практически одинаковым и в таблице 2.11 он не отличается. Как можно заметить, эффект конечного распределения ядерной намагниченности (-73 ppm или 1.8% от итогового значения  $\sigma$ ) более важен, чем эффект растворителя для рассматриваемой системы.

Таблица 2.11. Рассчитанные значения различных вкладов в константу экранирования ядра рения  $\sigma$  для  $\text{ReO}_4^-$  в ppm.

Вклад	Значение
Диаманитный:	
QZQZ – LAO/PBE0	7633
Парамагнитный:	
TZTZ/108e – CCSD	–3741
TZTZ/108e – CCSD(T) – 108e – CCSD	350
DZDZ/24e – CCSDT – 24e – CCSD(T)	–81
Поправка на базис	–10
Гаунт	15
Эффект растворителя, из работы [28]	–25
Конечное распр-ие намагниченности (BC)	–73
<b>Итого</b>	<b>4069</b>

Насколько нам известно, ранее попыток учесть влияние эффекта конечного распределения ядерной намагниченности на константы экранирования в много-электронных молекулах с помощью метода релятивистских связанных кластеров не предпринималось. Тем не менее, исследования с проведением прецизионных расчётов проводились для водородоподобных ионов [152, 153].

Используя вычисленное значение константы экранирования с учётом поправки на конечное распределение намагниченности, в работе [81] были определены магнитные моменты изотопов рения:  $\mu(^{185}\text{Re}) = 3.1567(3)(12)\mu_N$ ,  $\mu(^{187}\text{Re}) = 3.1891(3)(12)\mu_N$ , где первая погрешность является экспериментальной, а вторая обусловлена теоретической погрешностью расчёта константы экранирования.

## Глава 3

**Изотопический сдвиг в атомных спектрах**

Глава 3 посвящена исследованию изотопических сдвигов в оптических спектрах нейтральных атомов. В начале главы приводится краткая теоретическая справка. Затем мы переходим к тестированию разработанных для вычисления параметров изотопических сдвигов компьютерных программ [83, 84]. Для проведения тестов были выполнены расчёты для нескольких литиеподобных ионов. Полученные значения параметров хорошо согласуются с результатами работы [154]. Далее мы описываем то, как были выполнены полноэлектронные расчёты параметров изотопического сдвига для перехода  $6s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}$  нейтрального атома Au. Полученные в этих расчётах значения параметров были затем использованы для определения среднеквадратичных зарядовых радиусов из экспериментальных данных по частотам изотопических сдвигов для цепочки короткоживущих изотопов атома Au. Данные результаты были впервые опубликованы в работе [85].

В завершение данной главы рассматривается задача про изотопические сдвиги в атоме Tl. Используя тот же подход, что и для атома Au, были вычислены параметры изотопического сдвига для переходов  $6p^2P_{3/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$ ,  $6p^2P_{1/2} \rightarrow 6d^2D_{3/2}$  и  $6p^2P_{1/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$  атома Tl. Затем эти параметры были использованы для интерпретации эксперимента. Впервые детали расчётов и полученные результаты были опубликованы в работе [82].

### 3.1. Общие теоретические сведения

В данной диссертации для параметризации изотопического сдвига энергии перехода  $\Delta\nu^{A',A} = \nu^{A'} - \nu^A$  мы использовали следующее выражение:

$$\Delta\nu^{A',A} = (k_{\text{NMS}} + k_{\text{SMS}})\left(\frac{1}{M^{A'}} - \frac{1}{M^A}\right) + F\delta\langle r^2\rangle^{A',A}, \quad (3.1)$$

где  $k_{\text{NMS}}$ ,  $k_{\text{SMS}}$  обозначают константы нормального и аномального массовых сдвигов,  $F$  — константу полевого сдвига,  $M^A$  и  $M^{A'}$  — массы изотопов с массовыми числами  $A$  и  $A'$ ,  $\delta\langle r^2\rangle^{A',A} = \langle r^2\rangle^{A'} - \langle r^2\rangle^A$  — разность квадратов среднеквадратичных зарядовых радиусов рассматриваемых изотопов. Необходимо отметить, что такие ядерно-физические эффекты, как деформация и поляризация ядра [154–156], могут привести к появлению дополнительных слагаемых в выражении (3.1). Как правило, вклад этих слагаемых довольно мал и поэтому мы не рассматриваем их в настоящем исследовании.

Для расчёта константы полевого сдвига  $F$  необходимо вычислить производную  $F = \partial\nu/\partial\langle r^2\rangle$ . Константы массового сдвига  $k_{\text{NMS}}$  и  $k_{\text{SMS}}$  могут быть вычислены с помощью следующих релятивистских операторов [157–160]:

$$H_{\text{NMS}} = \frac{1}{2M} \sum_i (\mathbf{p}_i^2 - \frac{\alpha Z}{r_i} \left[ \boldsymbol{\alpha}_i + \frac{(\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i}{r_i^2} \right] \cdot \mathbf{p}_i), \quad (3.2)$$

$$H_{\text{SMS}} = \frac{1}{2M} \sum_{i \neq k} (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_k - \frac{\alpha Z}{r_i} \left[ \boldsymbol{\alpha}_i + \frac{(\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i}{r_i^2} \right] \cdot \mathbf{p}_k), \quad (3.3)$$

где  $Z$  это заряд ядра,  $\boldsymbol{\alpha}_i$  — матрицы Дирака, действующие на  $i$ -ый электрон, и  $\mathbf{r}_i$  — координата  $i$ -ого электрона. Отметим, что  $H_{\text{SMS}}$  является двухэлектронным оператором. Данный факт усложняет проведение практических расчётов.

### 3.2. Тестирование разработанных методов расчёта

В работе [154] были вычислены различные вклады в константу массового сдвига для литиеподобных ионов. При этом были выделены отдельно так называемая нерелятивистская (NR) и релятивистская (R) части:  $k_{\text{NMS}} = k_{\text{NRNMS}} + k_{\text{RNMS}}$  и  $k_{\text{SMS}} = k_{\text{NRSMS}} + k_{\text{RSMS}}$ . Эти константы могут быть вычислены с использованием следующих операторов, входящих в выражения (3.2) и (3.3):

$$H_{\text{NRNMS}} = \frac{1}{2M} \sum_i \mathbf{p}_i^2, \quad (3.4)$$

$$H_{\text{RNMS}} = \frac{1}{2M} \sum_i \left( -\frac{\alpha Z}{r_i} \left[ \boldsymbol{\alpha}_i + \frac{(\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i}{r_i^2} \right] \cdot \mathbf{p}_i \right), \quad (3.5)$$

$$H_{\text{NRSMS}} = \frac{1}{2M} \sum_{i \neq k} (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_k), \quad (3.6)$$

$$H_{\text{RSMS}} = \frac{1}{2M} \sum_{i \neq k} \left( -\frac{\alpha Z}{r_i} \left[ \boldsymbol{\alpha}_i + \frac{(\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i}{r_i^2} \right] \cdot \mathbf{p}_k \right), \quad (3.7)$$

Чтобы проверить разработанные в ходе данного исследования программы, мы провели тестовые расчёты отдельно с каждым оператором (3.4) – (3.7) для различных литиеподобных ионов и сравнили полученные значения с результатами работы [154]. В таблице 3.1 приведено сравнение для константы  $k_{\text{NRNMS}}$ , в таблице 3.2 для  $k_{\text{RNMS}}$ , в таблице 3.3 для  $k_{\text{NRSMS}}$ , а в таблице 3.4 для  $k_{\text{RSMS}}$ . В круглых скобках под рассчитанными в данной работе значениями приведены отклонения по отношению к результатам работы [154] в процентах. Как можно заметить, максимальное отклонение составляет не более 2% при обычном расчёте, а при учёте поправки на взаимодействие Гаунта не превосходит 1%. Такое небольшое отличие может быть объяснено тем, что в работе [154] было полностью учтено взаимодействие Брейта. Кроме того, при проведении расчётов нами был использован конечный гауссов базисный набор основанный на бази-



сах Dyuall [98, 100, 161] (который не был специально оптимизирован для расчёта литиеподобных ионов) и модель Гаусса распределения заряда по ядру [162]. В то же время, в работе [154] был применён базисный набор из В-сплайнов [163] и модель Ферми распределения заряда по ядру. Подводя итог всему вышесказанному, мы можем сделать вывод, что разработанный для расчёта констант массового сдвига программный код работает корректно и может быть применён для проведения вычислений в нейтральных атомах.

Таблица 3.1. Рассчитанные значения константы  $k_{NRNMS}$  (в ТГц · а.е.м.) для различных литиеподобных ионов.

$2s_{1/2} - 2p_{1/2}$	Si <sup>11+</sup>	Ar <sup>15+</sup>	Zn <sup>27+</sup>	Nd <sup>57+</sup>	Hg <sup>77+</sup>	Th <sup>87+</sup>	U <sup>89+</sup>
Эта работа	-3.737 (0.6%)	-5.867 (0.9%)	-21.538 (1.5%)	-336.87 (0.9%)	-1533.37 (0.4%)	-3176.0 (-0.1%)	-3672.7 (-0.2%)
Эта работа, Гаунт	-3.771 (-0.3%)	-5.947 (-0.4%)	-21.960 (-0.4%)	-340.57 (-0.2%)	-1541.59 (-0.1%)	-3186.3 (-0.4%)	-3683.3 (-0.5%)
Работа [154]	-3.759	-5.923	-21.862	-339.91	-1539.8	-3173.8	-3664.8

Таблица 3.2. Рассчитанные значения константы  $k_{RNMS}$  (в ТГц · а.е.м.) для различных литиеподобных ионов.

$2s_{1/2} - 2p_{1/2}$	Si <sup>11+</sup>	Ar <sup>15+</sup>	Zn <sup>27+</sup>	Nd <sup>57+</sup>	Hg <sup>77+</sup>	Th <sup>87+</sup>	U <sup>89+</sup>
Эта работа	0.563 (0.2%)	1.609 (0.0%)	13.811 (0.1%)	323.5 (0.1%)	1572.7 (0.0%)	3356.8 (-0.2%)	3906.7 (-0.3%)
Эта работа, Гаунт	0.563 (0.2%)	1.608 (0.0%)	13.804 (0.1%)	323.1 (0.2%)	1570.1 (0.2%)	3350.0 (0.0%)	3898.6 (-0.1%)
Работа [154]	0.564	1.609	13.819	323.79	1573.3	3349.5	3894.4

Таблица 3.3. Рассчитанные значения константы  $k_{NRSMS}$  (в ТГц · а.е.м.) для различных литиеподобных ионов.

$2s_{1/2} - 2p_{1/2}$	Si <sup>11+</sup>	Ar <sup>15+</sup>	Zn <sup>27+</sup>	Nd <sup>57+</sup>	Hg <sup>77+</sup>	Th <sup>87+</sup>	U <sup>89+</sup>
Эта работа	-41.706 (0.0%)	-74.573 (0.0%)	-236.159 (-0.1%)	-1229.95 (-0.2%)	-2830.61 (-0.3%)	-4274.4 (-0.4%)	-4651.4 (-0.4%)
Эта работа, Гаунт	-41.654 (0.1%)	-74.453 (0.1%)	-235.531 (0.2%)	-1223.57 (0.3%)	-2811.51 (0.3%)	-4242.4 (0.4%)	-4615.9 (0.4%)
Работа [154]	-41.701	-74.544	-235.921	-1227.04	-2821.08	-4257.6	-4632.5

Таблица 3.4. Рассчитанные значения константы  $k_{RSMs}$  (в ТГц · а.е.м.) для различных литиеподобных ионов.

$2s_{1/2} - 2p_{1/2}$	Si <sup>11+</sup>	Ar <sup>15+</sup>	Zn <sup>27+</sup>	Nd <sup>57+</sup>	Hg <sup>77+</sup>	Th <sup>87+</sup>	U <sup>89+</sup>
Эта работа	0.726 (0.7%)	2.170 (0.0%)	19.394 (−0.1%)	409.92 (−0.3%)	1689.00 (−0.4%)	3240.5 (−0.5%)	3687.8 (−0.5%)
Эта работа, Гаунт	0.725 (0.8%)	2.167 (0.1%)	19.347 (0.1%)	407.97 (0.2%)	1678.51 (0.2%)	3218.2 (0.2%)	3661.9 (0.2%)
Работа [154]	0.731	2.169	19.369	408.63	1681.66	3224.2	3668.6

### 3.3. Атом Au

#### 3.3.1. Детали расчётов

На первом этапе исследования был выполнен полноэлектронный расчёт методом CCSD(T) [89, 90] с гамильтонианом Дирака–Кулона и гауссовой моделью распределения заряда ядра. При этом для вычисления констант  $F$  и  $k_{NMS}$  был применён базисный набор LНbas — расширенная версия Dyall AE4Z [95, 97]. В таблице 3.5 приведено итоговое число базисных функций различных типов, включенных в этот набор, а также состав других использованных в расчётах наборов. Вследствие большей вычислительной сложности, для полноэлектронного расчёта константы  $k_{SMS}$  был применён базисный набор Mbas — расширенная версия Dyall AE3Z [95, 97], но с меньшим числом функций, чем в LНbas. Во всех описанных выше расчётах атома Au энергия виртуальных орбиталей была ограничена величиной  $10000 E_h$ .

Затем были рассчитаны поправки на корреляционные эффекты более высоких порядков методом CCSDT(Q) [110, 111, 140] с использованием базисного набора Mbas. В этот расчёт было включено 19 валентных электронов ( $1s - 4f$  электроны были заморожены), а ограничение на энергию виртуальных орбиталей было установлено на уровне  $20 E_h$ . Так как основной расчёт  $k_{SMS}$  был выполнен в базисе меньшего размера, чем в случае  $k_{NMS}$  и  $F$ , для достижения сопоставимого уровня точности необходимо оценить соответствующую поправку к полученному значению. Для этого мы вычислили разность значений, по-

лученных в полноэлектронных расчётах методом CCSD в базисах Lbas и Mbas. Как и базисный набор LHbas, Lbas является расширенной версией Dyall AE4Z, но содержит меньше функций с высоким угловым моментом (см. таблицу 3.5). Поправка на взаимодействие Гаунта для всех исследуемых констант была вычислена как разность значений, полученных методом DHF с гамильтонианами Дирака–Кулона и Дирака–Кулона–Гаунта. Для оценки погрешностей проведённых вычислений, мы также провели расчёты с использованием базисного набора Sbas, являющегося расширенной версией Dyall AE2Z [95, 97].

Таблица 3.5. Состав базисных наборов, примененных при расчётах электронной структуры атома Au. Базисные наборы приведены в порядке снижения их качества.

Базисный набор	Функции
LHbas	40s, 36p, 19d, 14f, 10g, 7h, 4i
Lbas	40s, 36p, 19d, 14f, 10g, 5h, 1i
Mbas	36s, 30p, 15d, 11f, 5g, 1h
Sbas	30s, 25p, 12d, 9f, 1g

### 3.3.2. Результаты

Результат расчёта константы полевого сдвига  $F$  и оценка полученной погрешности для рассматриваемого перехода  $6s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}$  атома Au приведены в таблице 3.6. Как можно заметить, итеративный учёт трёхкратных амплитуд в рамках метода CCSDT даёт значительный вклад (около 2.6% от итогового значения) относительно пертурбативного учёта методом CCSD(T). Тем не менее, как следует из результатов пертурбативного расчёта поправки на четырёхкратные амплитуды CCSDT(Q), составившей около 1.2%, в итоге удалось добиться сходимости по уровню учёта межэлектронной корреляции. Вклад межэлектронного взаимодействия Гаунта составил менее 1% от итогового значения.

В таблице 3.7 представлены результаты расчёта констант  $k_{\text{NMS}}$ ,  $k_{\text{SMS}}$  и  $k_{\text{MS}} = k_{\text{NMS}} + k_{\text{SMS}}$ , а также оценка полученных погрешностей. Как нетрудно

Таблица 3.6. Рассчитанное значение и погрешность константы полевого сдвига  $F$  (в ГГц/фм<sup>2</sup>) для перехода  $6s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}$  в атоме Au.

Переход	$6s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}$
Вклады:	
79e – CCSD(T)	–41.9
19e – CCSDT – 19e – CCSD(T)	+1.0
19e – CCSDT(Q) – 19e – CCSDT	+0.5
Поправка на базис	–
Гаунт	+0.3
Погрешности:	
Корреляция (валентные электроны)	0.5
Корреляция (остовные электроны)	0.1
Базис	0.6
Интерференция базиса и корреляции	0.1
Гаунт	0.3
Модель зарядового распределения	0.4
КЭД	0.4
<b>Итого</b>	<b>–40.1(11)</b>

заметить, для обеих констант  $k_{\text{NMS}}$  и  $k_{\text{SMS}}$  поправки на итеративный учёт трехкратных кластерных амплитуд относительно петурбативного дают значительный вклад в итоговые значения (см. строку “19e – CCSDT – 19e – CCSD(T)”). Вклад четырёхкратных кластерных амплитуд в  $k_{\text{SMS}}$ , рассчитанный как разность значений, полученных методами CCSDT(Q) и CCSDT, также не является пренебрежимо малым. В то же время, в случае константы  $k_{\text{NMS}}$  этот вклад получается достаточно мал относительно финального теоретического значения. Ситуация с вкладом межэлектронного гаунтовского взаимодействия аналогична. В случае константы  $k_{\text{NMS}}$  поправка на это взаимодействие не велика, однако для константы  $k_{\text{SMS}}$  даёт значительный вклад в итоговое значение.

При определении итоговой погрешности расчёта констант  $F$ ,  $k_{\text{NMS}}$ ,  $k_{\text{SMS}}$  и  $k_{\text{MS}} = k_{\text{NMS}} + k_{\text{SMS}}$  были учтены следующие вклады.

1. Погрешность, обусловленная конечным размером базисного набора. В слу-

Таблица 3.7. Рассчитанные значения и погрешности  $k_{\text{NMS}}$  и  $k_{\text{SMS}}$  (в ГГц·а.е.м.) и их суммы  $k_{\text{MS}}$  для перехода  $6s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}$  в атоме Au.

Переход	$6s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}$		
	$k_{\text{NMS}}$	$k_{\text{SMS}}$	$k_{\text{MS}}$
		Вклады:	
79e – CCSD(T)	723	221	944
19e – CCSDT – 19e – CCSD(T)	–124	–37	–161
19e – CCSDT(Q) – 19e – CCSDT	–4	–31	–35
Поправка на базис	–	–28	–28
Гаунт	+5	–22	–17
		Погрешности:	
Корреляция (валентные электроны)	4	31	
Корреляция (остовные электроны)	32	77	
Базис	10	28	
Интерференция базиса и корреляции	21	19	
Гаунт	5	22	
<b>Итого</b>	<b>600(40)</b>	<b>103(93)</b>	<b>703(101)</b>

чае констант  $F$  и  $k_{\text{NMS}}$  она была оценена как разность результатов, полученных методом CCSD(T) с базисными наборами LNBas и MBas. Для константы  $k_{\text{SMS}}$  этот вклад был оценен как разность значений, полученных методом CCSD с базисными наборами LBas и MBas. В таблицах 3.6 и 3.7 вклад от этого источника погрешности приведён в строке “Базис”.

2. Погрешность учёта корреляционных эффектов методом CCSDT(Q) для 19 валентных электронов. В качестве оценки величины этой погрешности мы использовали разность значений, полученных методами CCSDT(Q) и CCSDT в расчётах с 19 электронами и использованием базисного набора MBas. В таблицах 3.6 и 3.7 этому источнику погрешности соответствует строка “Корреляция (валентные электроны)”.
3. Погрешность учёта корреляционных эффектов для 60 остовных электронов  $1s...4f$  атома Au. Для оценки этой величины была вычислена разность вкладов неитеративных трехкратных амплитуд (Т), полученных в расчё-

тах со всеми 79 электронами и с 19 валентными электроном. Эта разность соответствует вкладу трехкратных амплитуд остовных электронов в рассматриваемые константы. В таблицах 3.6 и 3.7 вклад от этого источника погрешности представлен в строке “Корреляция (остовные электроны)”.

4. Погрешность, связанная с интерференцией размера базисного набора и учёта корреляционных эффектов. Для оценки этой величины мы рассчитали разность корреляционных вкладов высших порядков в базисных наборах MBas и SBas. В таблицах 3.6 и 3.7 вклад этого эффекта представлен в строке “Интерференция базиса и корреляции”.
5. Вклад взаимодействия Гаунта, приведённый в таблицах 3.6 и 3.7, был полностью включён в итоговую погрешность (т. е. мы предположили, что этот вклад был рассчитан со 100% погрешностью).
6. В случае константы  $F$  также была учтена погрешность, связанная с используемой в расчётах моделью распределения заряда по ядру. Для этого на уровне DHF были проведены расчёты с гауссовым и фермиевским распределениями заряда. Полученная как разность этих значений, погрешность приведена в таблице 3.6.
7. Кроме того, следуя работе [82], мы включили КЭД эффекты в размере  $\approx 1\%$  в погрешность константы  $F$ .

Для получения итоговой погрешности мы вычислили корень из суммы квадратов всех описанных выше погрешностей.

С помощью констант, приведённых в таблицах 3.6 и 3.7, были интерпретированы экспериментальные данные, полученные в работе [85] для цепочки изотопов атома Au. В таблице 3.8 приведены измеренные изотопические сдвиги (ИС)  $\delta\nu_{A,197}$  и полученные значения  $\delta\langle r^2 \rangle_{A,197}$ .

Таблица 3.8. Значения ИС ( $\delta\nu_{A,197}$ ) и  $\delta\langle r^2 \rangle_{A,197}$  относительно  $^{197}\text{Au}$ , извлеченные из экспериментальных данных, предполагая разные значения  $I$ . Значения  $I$  в круглых скобках представляют случаи, когда значение не является точным или не было измерено напрямую. Статистические экспериментальные погрешности указаны в круглых скобках, а систематические погрешности, возникающие в результате атомных расчётов, указаны в фигурных скобках.

A	I	$\delta\nu_{A,197}$ , МГц	$\delta\langle r^2 \rangle_{A,197}$ , фм <sup>2</sup>
$^{176}\text{Au}^{ls}$	(3)	43340(640)	-1.091(16){31}
	(4)	42860(660)	-1.079(16){31}
	(5)	42520(700)	-1.071(16){31}
$^{176}\text{Au}^{hs}$	(8)	42580(310)	-1.072(8){31}
	(9)	43070(370)	-1.085(9){31}
$^{177}\text{Au}^g$	1/2	39290(220)	-0.990(5){29}
$^{177}\text{Au}^m$	(11/2)	37860(250)	-0.954(6){28}
$^{178}\text{Au}^g$	(2)	24650(260)	-0.624(7){18}
	(3)	23800(260)	-0.603(7){18}
$^{178}\text{Au}^m$	(7)	9790(140)	-0.254(3){8}
	(8)	10300(140)	-0.266(3){9}
$^{179}\text{Au}$	1/2	31570(200)	-0.796(5){23}
$^{180}\text{Au}$	(1)	10650(200)	-0.274(5){9}
$^{181}\text{Au}$	(3/2)	7820(230)	-0.203(6){7}
$^{182}\text{Au}$	(2)	7160(200)	-0.186(5){6}
$^{183}\text{Au}$	(5/2)	5620(120)	-0.147(3){5} <sup>a</sup>
$^{187}\text{Au}^m$	(9/2)	5380(160)	-0.139(4){4} <sup>b</sup>
$^{191}\text{Au}^m$	(11/2)	7950(180)	-0.201(4){6}
$^{193}\text{Au}^m$	11/2	4780(180)	-0.121(4){4}
$^{195}\text{Au}^m$	11/2	1760(220)	-0.045(5){1}

<sup>a</sup>Наше значение отличается от  $\delta\langle r^2 \rangle_{A,197}(^{183}\text{Au}) = -0.130(9)$  [164], частично из-за разных используемых атомных параметров ИС.

<sup>b</sup> $\delta\langle r^2 \rangle_{A,197}(^{187}\text{Au}^m)$  вычислена с использованием новых атомных параметров ИС,  $\delta\nu_{A,197}(^{187}\text{Au}^m)$  найдена в работе [165].

### 3.4. Атом Tl

Используя ту же вычислительную схему, программный код и метод оценки теоретической погрешности, что и для атома золота, в работе [82] были проведены расчёты констант изотопического сдвига для атома таллия. Итоговые результаты этих расчётов приведены в таблице 3.9 (численные расчёты были проведены Г. О. Пенязьковым).

Таблица 3.9. Итоговые значения констант массового сдвига  $k_{NMS}$ ,  $k_{SMS}$ , их суммы  $k_{MS}$  (в ГГц·а.е.м.) и константы полевого сдвига  $F$  (в ГГц/фм<sup>2</sup>).

	$k_{NMS}$	$k_{SMS}$	$k_{MS}$	$F$
$6p^2P_{3/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$ (535 нм)	−323(10)	188(35)	−135(36)	16.15(32)
$6p^2P_{1/2} \rightarrow 6d^2D_{3/2}$ (277 нм)	−605(14)	30(69)	−575(71)	9.50(44)
$6p^2P_{1/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$ (378 нм)	−421(27)	145(46)	−275(54)	15.22(30)

С помощью приведённых в таблице 3.9 констант можно интерпретировать измеренные ранее изотопические сдвиги и пересчитать разности среднеквадратичных зарядовых радиусов  $\delta\langle r^2 \rangle$ . Однако, при рассмотрении перехода 277 нм вместо теоретического значения константы  $F$  [9.50(44) ГГц/фм<sup>2</sup>] можно использовать рассчитанное значение для перехода 535 нм и отношение констант  $F$  для двух переходов  $k_{\text{expt}} = F_{277 \text{ нм}}/F_{535 \text{ нм}}$ , определённое из экспериментальных данных с помощью диаграммы Кинга [138]:  $F_{277 \text{ нм}} = F_{535 \text{ нм}}k_{\text{expt}} = 9.32(23)$  ГГц/фм<sup>2</sup>. В данном случае такой подход позволяет добиться большей точности и поэтому он был применён для определения  $\delta\langle r^2 \rangle$ . Полученные значения представлены в таблице 3.10. Экспериментальная погрешность обозначена круглыми скобками. Погрешность, связанная с неточностью расчёта констант полевого и массового сдвига, записана в фигурных скобках. Кроме того, в таблице 3.10 приведены результаты, полученные со старыми значениями констант из работ [138, 166].



Таблица 3.10. Значения  $\delta\langle r^2 \rangle$  для цепочки изотопов атома Tl, определённые из экспериментальных данных по ИС для трех рассмотренных переходов в статьях [138, 166] и в данной работе. Погрешность, указанная в круглых скобках, обусловлена экспериментальной погрешностью измерения величины ИС, а погрешность указанная в фигурных скобках – теоретическая. При наличии для одного и того же изотопа различных экспериментальных данных выбирались данные с наименьшей погрешностью.

A	I	$\delta\langle r^2 \rangle$ , фм <sup>2</sup> [138, 166]	$\delta\langle r^2 \rangle$ , фм <sup>2</sup>	A	I	$\delta\langle r^2 \rangle$ , фм <sup>2</sup> [138, 166]	$\delta\langle r^2 \rangle$ , фм <sup>2</sup>
208g	5	0.183(13){13}	0.1919(130){38} <sup>a</sup>	192m	7	-0.6358(6){450}	-0.6681(6){130} <sup>i</sup>
207g	1/2	0.1048(2){70}	0.1100(2){22} <sup>b</sup>	191g	1/2	-0.6544(7){460}	-0.6878(7){140} <sup>i</sup>
205g	1/2	0	0	191m	9/2	-0.4899(6){340}	-0.5158(6){100} <sup>i</sup>
204g	2	-0.0635(71){40}	-0.0667(74){13} <sup>c</sup>	190g	2	-0.7063(4){490}	-0.7424(4){150} <sup>i</sup>
203g	1/2	-0.10321(2){700}	-0.10840(3){220} <sup>d</sup>	190m	7	-0.7223(5){510}	-0.7591(5){150} <sup>i</sup>
202g	2	-0.1834(71){130}	-0.1926(74){38} <sup>c</sup>	189m	9/2	-0.5543(41){390}	-0.5837(43){120} <sup>e</sup>
201g	1/2	-0.2077(9){150}	-0.2182(9){43} <sup>e</sup>	188m	7	-0.8134(5){570}	-0.8549(5){170} <sup>i</sup>
200g	2	-0.2979(71){210}	-0.3129(74){62} <sup>c</sup>	187m	9/2	-0.616(31){43}	-0.650(32){17} <sup>h</sup>
199g	1/2	-0.3116(71){220}	-0.3275(74){65} <sup>c</sup>	186m1	7	-0.9324(15){650}	-0.9799(15){200} <sup>k</sup>
198g	2	-0.4035(71){290}	-0.4239(74){84} <sup>f</sup>	186m2	10	-0.719(23){50}	-0.758(24){20} <sup>h</sup>
198m	7	-0.3804(71){270}	-0.3998(74){80} <sup>g</sup>	185g	1/2	-0.938(41){66}	-0.987(43){25} <sup>h</sup>
197g	1/2	-0.4119(71){290}	-0.4330(74){86} <sup>f</sup>	185m	9/2	-0.731(29){51}	-0.770(30){20} <sup>h</sup>
197m	9/2	-0.272(26){19}	-0.2871(270){75} <sup>h</sup>	184m1	2	-0.979(32){69}	-1.031(32){27} <sup>l</sup>
196g	2	-0.4795(5){340}	-0.5036(5){100} <sup>i</sup>	184m2	7	-0.976(24){68}	-1.027(26){27} <sup>l</sup>
196m	7	-0.4544(6){320}	-0.4773(6){95} <sup>i</sup>	184m3	10	-0.777(20){54}	-0.820(23){21} <sup>l</sup>
195g	1/2	-0.4820(71){340}	-0.5068(75){100} <sup>j</sup>	183g	1/2	-1.033(15){72}	-1.086(17){28} <sup>l</sup>
195m	9/2	-0.324(11){23}	-0.3419(120){90} <sup>h</sup>	183m	9/2	-0.775(15){54}	-0.818(17){22} <sup>l</sup>
194g	2	-0.5551(39){50}	-0.5831(5){120} <sup>i</sup>	182m1	4	-1.120(18){78}	-1.179(19){30} <sup>l</sup>
194m	7	-0.5481(5){380}	-0.5759(5){110} <sup>i</sup>	182m2	7	-1.123(30){78}	-1.182(33){30} <sup>l</sup>
193g	1/2	-0.5716(11){400}	-0.6007(12){120} <sup>e</sup>	181	1/2	-1.174(16){82}	-1.236(17){32} <sup>l</sup>
193m	9/2	-0.4111(10){290}	-0.4329(11){87} <sup>e</sup>	180	4	-1.254(22){88}	-1.319(24){34} <sup>l</sup>
192g	2	-0.6296(4){440}	-0.6616(4){130} <sup>i</sup>	179	1/2	-1.274(29){89}	-1.340(31){35} <sup>l</sup>

<sup>a</sup>Экспериментальные данные по ИС взяты из работы [167]

<sup>b</sup>Экспериментальные данные по ИС взяты из работы [168]

<sup>c</sup>Экспериментальные данные по ИС взяты из работы [169]

<sup>d</sup>Экспериментальные данные по ИС взяты из работы [170]

<sup>e</sup>Экспериментальные данные по ИС взяты из работы [171]

<sup>f</sup>Экспериментальные данные по ИС взяты из работы [172]

<sup>g</sup>Экспериментальные данные по ИС взяты из работы [173]

<sup>h</sup>Экспериментальные данные по ИС взяты из работы [138]

<sup>i</sup>Экспериментальные данные по ИС взяты из работы [174]

<sup>j</sup>Экспериментальные данные по ИС взяты из работы [175]

<sup>k</sup>Экспериментальные данные по ИС взяты из работы [176]

<sup>l</sup>Экспериментальные данные по ИС взяты из работы [166]

Как следует из таблицы 3.10, теоретическая погрешность становится сравнима с экспериментальной при рассмотрении наиболее экзотических изотопов ( $A < 186$ ). В общем случае теоретическая погрешность не превосходит 2.6%. Такой уровень точности при исследовании изотопических сдвигов в тяжёлых атомах как минимум не хуже того, что удалось добиться для атомов радия [156] и франция [177]. Полученные в данной работе значения  $\delta\langle r^2 \rangle$  отличаются от приведённых в литературе по порядку величины на 5%. С формальной точки зрения это различие вписывается в теоретическую погрешность  $\delta\langle r^2 \rangle$  в работах [138, 166]. Однако, приведённая в этих работах [138, 166] теоретическая погрешность (7%) была основана на оценках из общих соображений и не имела под собой такого теоретического обоснования, как в данном исследовании. Более того, существенное различие результатов вычислений (до 30%, см. таблицу 3.9) может указывать на значительную недооценку теоретической погрешности. Также необходимо отметить, что при определении  $\delta\langle r^2 \rangle$  в работах [138, 166] константой аномального массового сдвига для перехода  $6p^2P_{3/2} \rightarrow 7s^2S_{1/2}$  было решено пренебречь. Однако, из таблицы 3.9 следует, что величина  $k_{\text{SMS}}$  является значительной для данного перехода и для достижения высокого уровня точности её необходимо учитывать.

## Глава 4

# Поиск индуцированных аксионоподобными частицами $\mathcal{T}$ , $\mathcal{P}$ -нечётных взаимодействий в молекулах

В главе 4 рассматриваются индуцированные аксионоподобными частицами (АПЧ)  $\mathcal{T}$ ,  $\mathcal{P}$ -нечётные взаимодействия в молекулах. В ходе проведения исследования были вычислены молекулярные параметры этих взаимодействий для катиона  $\text{HfF}^+$ . С их помощью были переинтерпретированы результаты эксперимента по поиску электрического дипольного момента (ЭДМ) электрона [69]. В итоге были установлены новые ограничения на произведение констант рассматриваемых взаимодействий. Полученные результаты впервые были опубликованы в работах [86, 87].

## 4.1. Общие теоретические сведения

Взаимодействие между нуклонами атомного ядра и электронами, индуцированное обменом АПЧ, может быть как сохраняющим  $\mathcal{T}, \mathcal{P}$ -чётность, так и нарушающим. Предметом исследования в настоящей диссертации является  $\mathcal{T}, \mathcal{P}$ -нечётное взаимодействие. В случае обмена АПЧ с массой  $m_a$  потенциал взаимодействия между нуклоном и электроном может быть записан следующим образом [58, 178]:

$$V_{eN}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = +i \frac{g_N^s g_e^p e^{-m_a |\mathbf{r} - \mathbf{R}|}}{4\pi |\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \gamma_0 \gamma_5, \quad (4.1)$$

где нуклон  $N$  может быть протоном или нейтроном,  $g_N^s$  это константа скалярного взаимодействия нуклона с АПЧ,  $g_e^p$  – константа псевдоскалярного взаи-

модействия электрона с АПЧ,  $\mathbf{R}$  — положение нуклона,  $\mathbf{r}$  — положение электрона, а  $\gamma$ -матрицы Дирака действуют на четырёхкомпонентную электронную волновую функцию. В предыдущих работах [58, 70–72] для проведения расчётов применялось приближение точечного ядра в операторе индуцированного АПЧ электрон-ядерного взаимодействия (сама электронная волновая функция при этом вычислялась для случая конечного ядра):

$$V_{eN}(r) = +i \frac{g_N^s g_e^p}{4\pi} \frac{e^{-m_a r}}{r} \gamma_0 \gamma_5. \quad (4.2)$$

В настоящей диссертации удалось выйти за пределы этого приближения и провести расчёты непосредственно с оператором (4.1), учтя эффект конечного размера ядра. Для этого были модифицированы методы расчёта, изначально разработанные для  $\mathcal{T}, \mathcal{P}$ -нечётного электрон-электронного взаимодействия, индуцированного обменом АПЧ. Потенциал этого взаимодействия может быть записан следующим образом [58, 178]:

$$V_{ee}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = +i \frac{g_e^s g_e^p}{4\pi} \frac{e^{-m_a |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \gamma_0 \gamma_5, \quad (4.3)$$

где  $g_e^s$  — скалярная константа взаимодействия электрона с АПЧ,  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$  — положения электронов, а дираковские  $\gamma$ -матрицы действуют на волновую функцию второго электрона.

Просуммировав выражение (4.1) по всем частицам, можно найти полное  $\mathcal{T}, \mathcal{P}$ -нечётное индуцированное АПЧ взаимодействие между выбранным ядром и электронами рассматриваемой линейной молекулы. Полное взаимодействие можно охарактеризовать одним параметром, полностью определяемым электронной структурой молекулы [70, 179]:

$$W_{\text{ax}}^{(eN)}(m_a) = \frac{1}{\Omega} \frac{1}{\bar{g}_N^s g_e^p} \langle \Psi | \sum_{i=1}^{N_e} \sum_N \int d\mathbf{R} \rho(\mathbf{R}) V_{eN}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}) | \Psi \rangle, \quad (4.4)$$

где  $\rho(\mathbf{R})$  это нормированная на единицу ядерная плотность,  $\Psi$  — электронная волновая функция рассматриваемой линейной молекулы,  $\Omega$  — проекция на ось молекулы полного электронного углового момента,  $N_e$  — число электронов, а индекс  $i$  пробегает по всем электронам. В данном исследовании предполагается, что различием в распределении протонов и нейтронов можно пренебречь. Заметим, что  $\bar{g}_N^s$  — константа взаимодействия АПЧ с нуклонами, усредненная по всем нуклонам ядра:  $\bar{g}_N^s = (N_n g_n^s + Z g_p^s)/A$ , где  $g_n^s$  и  $g_p^s$  — константы скалярного взаимодействия АПЧ с протоном и АПЧ с нейтроном, соответственно,  $N_n$  — число нейтронов,  $Z$  — заряд ядра, и  $A = N_n + Z$  — массовое число.

Похожим образом, электрон-электронное взаимодействие может быть охарактеризовано одним молекулярным параметром:

$$W_{\text{ax}}^{(ee)}(m_a) = \frac{1}{\Omega} \frac{1}{g_e^s g_e^p} \langle \Psi | \sum_{i,j=1}^{N_e} V_{ee}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) | \Psi \rangle. \quad (4.5)$$

При суммировании необходимо учитывать слагаемые только с  $i \neq j$ , что отмечено штрихом над знаком суммы.

Используя введённые выше обозначения, сдвиг энергии электронного уровня, возникающий из-за  $\mathcal{T}, \mathcal{P}$ -нечётного взаимодействия (4.1), можно записать в следующем виде:

$$\delta E = \bar{g}_N^s g_e^p \Omega W_{\text{ax}}^{(eN)}(m_a), \quad (4.6)$$

а сдвиг энергии, возникающий из-за  $\mathcal{T}, \mathcal{P}$ -нечётного взаимодействия (4.3), можно записать как:

$$\delta E = g_e^s g_e^p \Omega W_{\text{ax}}^{(ee)}(m_a). \quad (4.7)$$

Рассмотрим отдельно два предельных случая для рассматриваемых взаимодействий. Это будет полезно для анализа полученных результатов.

*Предел малой массы.* Как не трудно заметить, при  $m_a = 0$  экспоненту в потенциалах взаимодействия (4.1) и (4.3) можно заменить единицей. При ма-

лых, но ненулевых массах такая замена, очевидно, будет лишь приближённой. Оценить, при каких условиях данное приближение будет достаточно точным, можно следующим образом. С уменьшением массы АПЧ характерный радиус взаимодействия типа Юкавы  $R_{Yu} = 1/m_a$  (релятивистские единицы)  $= \hbar/m_a c$  будет увеличиваться [58]. Когда он станет гораздо больше размеров самой молекулы, то его дальнейшее увеличение практически не будет менять взаимодействие внутри молекулы. В области локализации электронной волновой функции показатель экспоненты  $m_a r \approx 0$ , а значит  $\exp(m_a r) \approx 1$ . Характерное молекулярное расстояние, определяющее масштаб электронной задачи, можно принять равным 1 Бор. Юкавовскому взаимодействию с таким характерным радиусом соответствует масса АПЧ  $m_a \approx 4$  кэВ. Таким образом, можно ожидать, что при  $m_a < 1$  кэВ значения параметров  $W_{ax}^{(eN)}$  и  $W_{ax}^{(ee)}$  почти не будут зависеть от  $m_a$ .

*Предел большой массы.* При  $m_a \rightarrow +\infty$  зависимость от  $r$  в потенциале (4.1) с точностью до постоянного множителя стремится к  $\delta$ -функции [72]:

$$\frac{e^{-m_a r}}{4\pi r} \rightarrow \frac{1}{m_a^2} \delta(\mathbf{r}). \quad (4.8)$$

Для перехода к пределу характерный радиус юкавовского взаимодействия должен быть меньше ядерного масштаба 1 Фм, что соответствует  $m_a \approx 0.2$  ГэВ. Следовательно, можно ожидать, что приближение работает при  $m_a \geq 1$  ГэВ. Так как взаимодействие при таких больших массах становится почти точечным, появляется возможность в уравнении (4.4) использовать следующее приближение:

$$\int d\mathbf{R} \rho(\mathbf{R}) V_{eN}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}) \approx +i \frac{g_N^s g_e^p}{m_a^2} \rho(r_i) \gamma_0 \gamma_5. \quad (4.9)$$

В уравнении (4.5) также можно выполнить предельный переход (4.8). В результате получают приближённые выражения для параметров  $W_{ax}^{(eN)}$  и  $W_{ax}^{(ee)}$  (см.

также работы [58, 70]):  $W_{\text{ax}}^{(eN)}(m_a) \simeq \widetilde{W}^{eN} m_a^{-2}$  и  $W_{\text{ax}}^{(ee)}(m_a) \simeq \widetilde{W}^{ee} m_a^{-2}$ , где новые параметры  $\widetilde{W}^{eN}$  и  $\widetilde{W}^{ee}$  не зависят от  $m_a$ . Параметризация сдвига энергии в результате электрон-ядерного взаимодействия может быть записана в следующем виде [71]:

$$\delta E \approx \frac{\bar{g}_N^s g_e^p}{m_a^2} \Omega \widetilde{W}^{eN}, \quad (4.10)$$

где

$$\widetilde{W}^{eN} = \lim_{m_a \rightarrow +\infty} m_a^2 W_{\text{ax}}^{(eN)}(m_a). \quad (4.11)$$

Аналогичную параметризацию можно записать и для электрон-электронного взаимодействия:

$$\delta E \approx \frac{g_e^s g_e^p}{m_a^2} \Omega \widetilde{W}^{ee}, \quad (4.12)$$

где

$$\widetilde{W}^{ee} = \lim_{m_a \rightarrow +\infty} m_a^2 W_{\text{ax}}^{(ee)}(m_a). \quad (4.13)$$

Кроме того необходимо отметить, что при больших массах АПЧ параметр  $W_{\text{ax}}^{(eN)}$  может быть выражен через параметр электрон-ядерного скалярно-псевдоскалярного взаимодействия. Данный факт напрямую следует из выражения для потенциала скалярно-псевдоскалярного взаимодействия [5] (см. также уравнение (4.9)):

$$V_{S-PS} = iZk_{S-PS} \frac{G_F}{\sqrt{2}} \rho(\mathbf{r}) \gamma_0 \gamma_5, \quad (4.14)$$

где  $k_{S-PS}$  — безразмерная константа взаимодействия,  $Z$  — заряд ядра,  $G_F$  — константа Ферми ( $2.2225 \cdot 10^{-14}$  в атомных единицах). Соответствующий этому взаимодействию сдвиг энергии можно параметризовать следующим образом:

$$\delta E = \Omega k_{S-PS} W_{S-PS}, \quad (4.15)$$

где

$$W_{S-PS} = \frac{1}{\Omega} \langle \Psi | \frac{1}{k_{S-PS}} \sum_{i=1}^{N_e} V_{S-PS}(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle. \quad (4.16)$$

Итого, в предельном случае большой массы АПЧ соотношение между молекулярными параметрами можно выразить простой формулой:

$$W_{\text{ax}}^{(eN)}(m_a \rightarrow \infty) = \frac{A\sqrt{2}}{Z} \frac{1}{G_F m_a^2} W_{S-PS}. \quad (4.17)$$

## 4.2. Практическая реализация методов расчёта

Для учёта эффекта конечного размера ядра при расчёте молекулярного параметра  $W_{\text{ax}}^{(eN)}(m_a)$  были модифицированы методы, разработанные в работе [86] для расчёта  $W_{\text{ax}}^{(ee)}(m_a)$ . Так, при решении обеих задач возникает необходимость вычисления “примитивных интегралов” вида  $\langle ab | e^{-m_a r_{12}} / r_{12} | cd \rangle$ , где  $a, b, c, d$  – гауссовы функции вида  $x^n y^m z^k e^{-\beta r^2}$ . Параметр  $\beta > 0$  определяет диффузность данной базисной функции, числа  $n, m, k$  являются целыми неотрицательными, а их сумма равна полному угловому моменту функции. При расчёте параметра  $W_{\text{ax}}^{(ee)}(m_a)$  все четыре функции  $a, b, c, d$  возникают из разложения молекулярных биспиноров по конечному базису. В случае вычисления  $W_{\text{ax}}^{(eN)}(m_a)$  только две гауссианы связаны с электронной волновой функцией, а ещё две моделируют распределение нуклонов по ядру. Так получается благодаря тому, что мы используем гауссову модель распределения заряда по ядру  $\rho = \rho_0 e^{-\alpha r^2}$  [142] и предполагаем, что распределение нейтронов достаточно хорошо совпадает с распределением протонов. Соответственно, “примитивные интегралы” появляющиеся при вычислении  $W_{\text{ax}}^{(eN)}(m_a)$  могут быть записаны в следующем виде:  $\langle a\gamma | e^{-m_a r_{12}} / r_{12} | c\gamma \rangle$ , где  $\gamma = \sqrt{\rho}$ . Для большей общности, однако, рассмотрим подробнее реализацию метода расчёта “примитивных интегралов” вида  $\langle ab | e^{-m_a r_{12}} / r_{12} | cd \rangle$ . В случае двухатомной молекулы базисные



функции  $a, b, c, d$  могут быть центрированы на разных ядрах, что усложняет такой расчет (см. в работе [72] решение одноцентровой задачи с функциями гауссовского типа).

Задача вычисления юкавовских интегралов  $\langle ab|e^{-m_a r_{12}}/r_{12}|cd\rangle$  является обобщением задачи расчёта кулоновских интегралов  $\langle ab|1/r_{12}|cd\rangle$ . Вычислительный алгоритм решения последней чаще всего включает в себя расчёт функции Бойса [180, 181]:

$$F_m(T) = \int_0^1 dt t^{2m} e^{-Tt^2}. \quad (4.18)$$

Для вычисления интегралов  $\langle ab|e^{-m_a r_{12}}/r_{12}|cd\rangle$  оказывается достаточным заменить функцию Бойса более сложной специальной функцией [182]:

$$G_m(T, U) = \int_0^1 dt t^{2m} e^{-Tt^2 + U(1 - \frac{1}{t^2})}. \quad (4.19)$$

Благодаря этому оказывается возможным использовать множество обобщений классических алгоритмов расчёта двухэлектронных кулоновских интегралов: МакМёрчи–Дэвидсона [183], Обары–Сайки [184], Попла–Хэре [185], Хэда–Гордона–Попла [186], PRISM Джилла и др. [187] и так далее [188–191]. В представленной диссертации для расчёта юкавовских интегралов мы использовали вычислительный алгоритм, реализованный в библиотеке LIBINT [192]. Используемый в библиотеке подход является аналогом квадратурного метода Риса–Дюшои и др. [193–195], позднее доработанного Линдхем и др. [196]. Преимущество данного подхода в сравнении с другими численными методами заключается в возможности расчёта интегралов с орбиталями, обладающими высоким угловым моментом. Тем не менее, для использования в практических расчётах, в код библиотеки пришлось внести ряд изменений. Изначально, необходимый нам алгоритм был реализован для проведения расчётов электронной структуры с помощью явно коррелированных методов [182, 197–201]. Допустимый при

этом диапазон изменения переменных  $T$  и  $U$  оказался слишком мал для наших целей [192]. В данной работе диапазон удалось значительно расширить.

Как было упомянуто ранее, основным методом расчёта интегралов в оригинальной версии библиотеки LIBINT является специальная гауссова квадратура [198]. Для этого используются предварительно вычисленные данные, позволяющие проводить вычисления в диапазоне  $0 \leq T \leq T_{max}$  и  $U_{min} \leq U \leq 10^3$ , где  $T_{max} = 1024$  и  $U_{min} = 10^{-7}$ . В случае если  $T > T_{max}$  или  $U < U_{min}$ , применяется “схема 1” из работы [197], заключающаяся в расчёте

$$G_{-1} = \frac{e^{-T}}{4} \sqrt{\frac{\pi}{U}} \left[ e^{k^2} \operatorname{erfc}(k) + e^{\lambda^2} \operatorname{erfc}(\lambda) \right], \quad (4.20)$$

$$G_0 = \frac{e^{-T}}{4} \sqrt{\frac{\pi}{T}} \left[ e^{k^2} \operatorname{erfc}(k) - e^{\lambda^2} \operatorname{erfc}(\lambda) \right], \quad (4.21)$$

где  $\operatorname{erfc}$  — комплементарная функция ошибок,

$$k = -\sqrt{T} + \sqrt{U}, \quad (4.22)$$

$$\lambda = \sqrt{T} + \sqrt{U}, \quad (4.23)$$

и последовательном применении повышающих рекуррентных соотношений для вычисления остальных значений  $G_m$ :

$$G_m = \frac{1}{2T} [(2m - 1)G_{m-1} + 2UG_{m-2} - e^{-T}]. \quad (4.24)$$

При модификации библиотеки нами был добавлен код, реализующий вычисления с помощью повышающих рекуррентных соотношений при  $T = 0$  (см. работу [197]). Первый элемент рассчитывается по следующей формуле:

$$G_0 = 1 - e^U \sqrt{\pi U} \operatorname{erfc}(\sqrt{U}). \quad (4.25)$$

Остальные элементы определяются с помощью рекуррентных соотношений:

$$G_m(0, U) = \frac{1}{2m+1} [1 - 2UG_{m-1}(0, U)]. \quad (4.26)$$

Кроме того, нами были обнаружены численные неустойчивости при малых  $T$  в “схеме 1”. Они возникают в результате того, что в уравнении (4.24)  $T$  фигурирует в знаменателе. Для решения этой проблемы мы добавили код, реализующий “схему 3” (см. работу [197]) при  $T < 0.1$  и  $U < U_{min}$ . Согласно этому методу, вычислить  $G_m(T, U)$  можно суммированием ряда:

$$G_m(T, U) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-T)^k}{k!} G_{m+k}(0, U). \quad (4.27)$$

На практике мы ограничились учётом слагаемых вплоть до  $k = 8$  включительно, а величины  $G_m(0, U)$  были определены с помощью уравнений (4.25) и (4.26).

Для проверки расчётов в предельном случае очень больших масс АПЧ мы использовали тождество (4.8). При этом в качестве численной реализации дельта-функции была применена процедура вычисления среднего значения оператора  $c \cdot e^{-\alpha r^2}$ , где  $c$  — нормировочный множитель, а параметр  $\alpha$  должен быть выбран намного большим любого показателя  $\beta$  примитивных гауссовых базисных функций. Применение такого метода позволило использовать уже существующую в библиотеке LIBINT реализацию алгоритма расчёта соответствующих двухэлектронных интегралов.

В итоге после вычисления примитивных интегралов  $\langle ab|e^{-m_a r_{12}}/r_{12}|cd\rangle$ , для расчёта  $W_{ax}^{(ee)}$  было проведено 4-индексное преобразование [202] от базиса примитивных гауссовых функций к базису молекулярных орбиталей с учетом структуры  $\gamma$ -матриц. Необходимый для этого программный код был разработан Д. Е. Майсоном [71]. В случае расчёта константы  $W_{ax}^{(eN)}$  также было проведено подобное преобразование с переходом от базиса примитивных гауссовых функ-

ций к базису молекулярных орбиталей.

### 4.3. Молекулярный катион $\text{HfF}^+$

#### 4.3.1. Детали расчётов

Молекулярные параметры  $W_{\text{ax}}^{(eN)}$  и  $W_{\text{ax}}^{(ee)}$  могут быть отличны от нуля только при наличии неспаренных электронов в изучаемом электронном состоянии. В представленной диссертации мы рассматриваем электронное состояние  ${}^3\Delta_1$  молекулярного катиона  $\text{HfF}^+$ , на котором был выполнен эксперимент по измерению ЭДМ электрона. В данном состоянии всего два неспаренных электрона, локализованных преимущественно на ядре Hf. Их состояния приблизительно соответствуют  $5d$  и  $6s$  орбиталям иона  $\text{Hf}^{++}$ . Можно предположить, что в случае высокой массы АПЧ из-за малого радиуса взаимодействий (4.1) и (4.3) вклад от двухцентровых интегралов в параметры  $W_{\text{ax}}^{(eN)}$  и  $W_{\text{ax}}^{(ee)}$  будет пренебрежимо мал. Данное предположение оказывается справедливым. Из нашего прямого расчёта для  $m_a = 10^4$  эВ следует, что вклад от двухцентровых интегралов в этом случае пренебрежимо мал. Благодаря этому оказывается возможным существенно упростить проведение значительной части расчётов. Так, для  $m_a \geq 10^5$  эВ нами был использован именно этот метод.

Моделирование электронной структуры молекулярного катиона  $\text{HfF}^+$  было проведено с использованием гамильтониана Дирака–Кулона. Во всех расчётах мы использовали экспериментальное расстояние [203] между ядрами Hf и F. Для описания распределения заряда по ядру нами применялась гауссова модель, хорошо подходящая для решения молекулярных задач [142].

Расчёт параметра  $W_{\text{ax}}^{(eN)}$  в приближении точечного ядра был произведён Д. Е. Майсоном с помощью метода CCSD(T) с учётом различных поправок (см. подробное описание в работе [86]). Учёт эффекта конечного размера ядра

был выполнен автором диссертации. Корреляционный расчёт поправки на этот эффект был выполнен в рамках метода CCSD(T) с тем же базисным набором, что и при расчёте в приближении точечного ядра. Для расчёта матричных элементов оператора из соотношения (4.4) был модифицирован программный код, разработанный для расчёта константы  $W_{ax}^{(ee)}$ .

Расчёт параметра  $W_{ax}^{(ee)}$  с учётом эффектов межэлектронной корреляции оказался значительно сложнее расчёта  $W_{ax}^{(eN)}$ , так как оператор (4.3) является двухэлектронным. В связи с этим, необходимые вычисления были проведены с использованием метода CCSD(T) и базисного набора SBas, состоящего из базисов AE2Z [96, 99, 100] на обоих атомах. При этом, в корреляционном расчёте учитывался вклад всех электронов. Тем не менее, применение подобного подхода позволило получить достаточно точные результаты в случае молекулы YbOH [71]. Расчёт матричных элементов оператора взаимодействия (4.3) был выполнен автором настоящего исследования. Корреляционные расчёты параметра  $W_{ax}^{(ee)}$  были проведены Д. Е. Майсоном. Отметим также, что единственная попытка *напрямую* рассчитать константу  $W_{ax}^{(ee)}$  при рассмотрении эффекта (4.7) в молекулах была предпринята в работе [71]. Однако решение задачи было проведено в рамках приближения, согласно которому экспонента в уравнении (4.3) может быть аппроксимирована двумя первыми слагаемыми разложения в ряд Тейлора (т. е. в случае малой массы АПЧ).

### 4.3.2. Результаты

В таблице 4.1 представлены результаты расчёта молекулярных параметров  $W_{ax}^{(eN)}$  для различных масс АПЧ. Как можно заметить, в приближении точечного ядра функция  $W_{ax}^{(eN)}(m_a)$  меняет знак в интервале между  $m_a = 10^4$  эВ и  $m_a = 10^5$  эВ, как и в случае молекулы YbOH [71]. Отметим также, что значения параметра  $W_{ax}^{(eN)}(m_a)$  для молекулярного катиона  $\text{HfF}^+$ , рассмотренного

в данной работе, приблизительно вдвое меньше, чем значения  $W_{\text{ax}}^{(eN)}(m_a)$  для молекулы YbOH при всех рассмотренных массах АПЧ. Этот факт может быть связан с различными значениями  $\Omega$  в уравнении (4.4):  $\Omega = 1/2$  для YbOH, в то время как для HfF<sup>+</sup>  $\Omega = 1$ . Тем не менее, для обеих молекул сдвиг энергии (4.6) получается сопоставимым.

В таблице 4.1 также приведены рассчитанные значения поправки на конечный размер ядра. Они были вычислены с гауссовым распределением нуклонов в уравнении (4.4) со среднеквадратичным радиусом, равным среднеквадратичному зарядовому радиусу ядра. Как нетрудно заметить, эффект пренебрежим для лёгких АПЧ и становится существенным при переходе к тяжёлым АПЧ ( $m_a \geq 10^7$  эВ). Наибольший эффект, примерно 15%, был обнаружен для массы АПЧ  $m_a = 10^{10}$  эВ и он остается неизменным для более высоких масс АПЧ. Полученные результаты можно объяснить с помощью соображений, аналогичных приведённым при рассмотрении предельных случаев в разделе 4.1. Характерный радиус юкавовского взаимодействия  $R_{\text{Yu}} = 1/m_a$  (релятивистские единицы) =  $\hbar/m_a c$  существенно превышает размер молекулы для легких АПЧ [58]. Например, характерный атомный масштаб величиной 1 Бор соответствует  $m_a \approx 4$  кэВ. Детали распределения нуклонов для такого взаимодействия несущественны. Напротив, для более тяжелых АПЧ характерная дальность взаимодействия становится сравнима с размером ядра. Например, ядерный масштаб 1 Фм соответствует  $m_a \approx 0.2$  ГэВ. В этом случае необходимо учитывать влияние конечного размера атомного ядра.

В таблице 4.2 представлены результаты расчёта параметра  $W_{\text{ax}}^{(ee)}(m_a)$  при различных массах АПЧ. Корреляционные эффекты дают наибольший вклад для тяжёлых АПЧ. В случае легких АПЧ с массой менее  $m_a = 10^2$  эВ, значения  $W_{\text{ax}}^{(ee)}(m_a)$  получаются почти одинаковыми. Кроме того, в этом случае  $W_{\text{ax}}^{(ee)}$  примерно в два раза меньше, чем  $W_{\text{ax}}^{(ee)}$  для молекулы YbOH [71] при тех же

Таблица 4.1. Рассчитанные при различных массах АПЧ значения молекулярных параметров  $W_{\text{ax}}^{(eN)}(m_a)$ . Во втором столбце приведены результаты с потенциалом (4.2), полученные методом CCSD(T) с учётом различных поправок (см. детали в работе [86]). В столбце “**Поправка**” приведена вычисленная поправка на отличие взаимодействия (4.1) от (4.2) (см. детали в работе [87]). С её помощью были вычислены значения  $W_{\text{ax}}^{(eN)}(m_a)$  в предпоследнем столбце. В последнем столбце приведены ограничения на произведение констант  $|\bar{g}_N^s g_e^p|$ , полученные на основе экспериментальных данных из работы [69] и значений  $W_{\text{ax}}^{(eN)}(m_a)$  из предпоследнего столбца.

$m_a$ , эВ	$W_{\text{ax}}^{(eN)}(m_a)$ , $m_e c/\hbar$		$W_{\text{ax}}^{(eN)}(m_a)$ , $m_e c/\hbar$		$ \bar{g}_N^s g_e^p $
	Взаимодействие (4.2)	Поправка, %	Взаимодействие (4.1)	Ограничение, $\hbar c$	
1	$+1.67 \cdot 10^{-5}$	0	$+1.67 \cdot 10^{-5}$	$1.11 \cdot 10^{-20}$	
10	$+1.67 \cdot 10^{-5}$	0	$+1.67 \cdot 10^{-5}$	$1.11 \cdot 10^{-20}$	
$10^2$	$+1.66 \cdot 10^{-5}$	0	$+1.66 \cdot 10^{-5}$	$1.11 \cdot 10^{-20}$	
$10^3$	$+1.54 \cdot 10^{-5}$	0	$+1.54 \cdot 10^{-5}$	$1.19 \cdot 10^{-20}$	
$10^4$	$+3.30 \cdot 10^{-6}$	0	$+3.30 \cdot 10^{-6}$	$5.25 \cdot 10^{-20}$	
$10^5$	$-1.15 \cdot 10^{-5}$	0	$-1.15 \cdot 10^{-5}$	$1.66 \cdot 10^{-20}$	
$10^6$	$-6.41 \cdot 10^{-6}$	0	$-6.41 \cdot 10^{-6}$	$2.97 \cdot 10^{-20}$	
$10^7$	$-2.85 \cdot 10^{-7}$	-1	$-2.82 \cdot 10^{-7}$	$6.74 \cdot 10^{-19}$	
$10^8$	$-5.30 \cdot 10^{-9}$	-9	$-4.81 \cdot 10^{-9}$	$3.95 \cdot 10^{-17}$	
$10^9$	$-5.85 \cdot 10^{-11}$	-13	$-5.09 \cdot 10^{-11}$	$3.73 \cdot 10^{-15}$	
$10^{10}$	$-5.87 \cdot 10^{-13}$	-13	$-5.10 \cdot 10^{-13}$	$3.73 \cdot 10^{-13}$	

массах АПЧ. Это может быть связано с различными значениями  $\Omega$  рассматриваемых состояний молекул YbOH и HfF<sup>+</sup>, как и в случае параметра  $W_{\text{ax}}^{(eN)}(m_a)$ . При переходе от лёгких к тяжёлым АПЧ, сначала значение  $W_{\text{ax}}^{(ee)}(m_a)$  немного меняется при  $m_a = 10^3$  эВ, затем уменьшается почти в 3 раза для  $m_a = 10^4$  эВ и в итоге меняет свой знак.

Наиболее точное ограничение на ЭДМ электрона было получено в эксперименте [69] на молекулярном катионе HfF<sup>+</sup>:  $|d_e| = 4.1 \times 10^{-30} e \cdot \text{см}$ . С помощью соотношений (4.6) – (4.7) и рассчитанной в работах [12, 16, 204, 205] величины эффективного поля  $E_{\text{eff}} = W_d |\Omega| \approx 23$  ГВ/см можно установить ограничение  $\delta E \approx 23$  мкГц на энергию нарушающих  $\mathcal{T}, \mathcal{P}$ -чётность эффектов. Применив соотношения (4.6) и (4.7) данное ограничение можно интерпретировать с точки зрения ограничений на произведение констант взаимодействия АПЧ. Полученные ограничения для соответствующих масс АПЧ приведены в последних

Таблица 4.2. Рассчитанные при различных массах АПЧ значения молекулярных параметров  $W_{\text{ax}}^{(ee)}(m_a)$  на различных уровнях теории электронного строения. В последнем столбце приведены ограничения на произведение констант  $|g_e^s g_e^p|$ , полученные на основе экспериментальных данных из работы [69].

$m_a$ , эВ	$W_{\text{ax}}^{(ee)}(m_a), m_e c / \hbar$			$ g_e^s g_e^p $ Ограничение, $\hbar c$
	DHF	CCSD	CCSD(T) ( <b>Итого</b> )	
1	$+6.35 \cdot 10^{-6}$	$+8.83 \cdot 10^{-6}$	$+8.63 \cdot 10^{-6}$	$2.16 \cdot 10^{-20}$
10	$+6.35 \cdot 10^{-6}$	$+8.83 \cdot 10^{-6}$	$+8.63 \cdot 10^{-6}$	$2.16 \cdot 10^{-20}$
$10^2$	$+6.34 \cdot 10^{-6}$	$+8.81 \cdot 10^{-6}$	$+8.61 \cdot 10^{-6}$	$2.16 \cdot 10^{-20}$
$10^3$	$+5.67 \cdot 10^{-6}$	$+7.81 \cdot 10^{-6}$	$+7.64 \cdot 10^{-6}$	$2.44 \cdot 10^{-20}$
$10^4$	$+1.98 \cdot 10^{-6}$	$+2.49 \cdot 10^{-6}$	$+2.46 \cdot 10^{-6}$	$7.57 \cdot 10^{-20}$
$10^5$	$+7.73 \cdot 10^{-8}$	$+1.64 \cdot 10^{-7}$	$+1.59 \cdot 10^{-7}$	$1.17 \cdot 10^{-18}$
$10^6$	$-4.01 \cdot 10^{-9}$	$-5.77 \cdot 10^{-9}$	$-5.67 \cdot 10^{-9}$	$3.28 \cdot 10^{-17}$
$10^7$	$-6.83 \cdot 10^{-11}$	$-1.11 \cdot 10^{-10}$	$-1.08 \cdot 10^{-10}$	$1.72 \cdot 10^{-15}$
$10^8$	$-6.90 \cdot 10^{-13}$	$-1.12 \cdot 10^{-12}$	$-1.09 \cdot 10^{-12}$	$1.70 \cdot 10^{-13}$
$10^9$	$-6.94 \cdot 10^{-15}$	$-1.12 \cdot 10^{-14}$	$-1.09 \cdot 10^{-14}$	$1.69 \cdot 10^{-11}$
$10^{10}$	$-6.97 \cdot 10^{-17}$	$-1.12 \cdot 10^{-16}$	$-1.10 \cdot 10^{-16}$	$1.67 \cdot 10^{-9}$

столбцах таблиц 4.1 и 4.2.

В работе [16] было вычислено значение молекулярного параметра скалярно-псевдоскалярного взаимодействия  $|W_{S-PS}| = 20.1$  кГц. Согласно формуле (4.17), это соответствует параметру  $|W_{\text{ax}}^{(eN)}(m_a = 10^{10}\text{эВ})| = 4.93 \cdot 10^{-13} m_e c / \hbar$ . Данное значение хорошо согласуется с полученным в настоящей работе итоговым значением  $|W_{\text{ax}}^{(eN)}(m_a = 10^{10}\text{эВ})| = 5.10 \cdot 10^{-13} m_e c / \hbar$ .

В предельных случаях лёгких и тяжёлых АПЧ одни и те же ограничения можно одновременно использовать для широкого диапазона масс АПЧ. Для удобства, ограничения в этих предельных случаях приведены отдельно в таблице 4.3. Для лёгких АПЧ полученные с помощью переинтерпретации экспериментальных данных из работы [69] ограничения на произведения констант  $\bar{g}_N^s g_e^p$  и  $g_e^s g_e^p$  на порядок лучше установленных в работе [58] на основе эксперимента с молекулой ThO [206]. Для тяжёлых АПЧ установленные в данном исследовании ограничения на  $\bar{g}_N^s g_e^p$  немного лучше, а на  $g_e^s g_e^p$  в 3 раза лучше по сравнению с ограничениями [58] из эксперимента на ThO [206].



Таблица 4.3. Краткая сводка полученных ограничений на произведение констант связи для предельных случаев лёгких и тяжёлых АПЧ.

Предел	Ограничение
$ \bar{g}_N^s g_e^p /(\hbar c), m_a \ll 1 \text{ кэВ}$	$1.1 \times 10^{-20}$
$ g_e^s g_e^p /(\hbar c), m_a \ll 1 \text{ кэВ}$	$2.2 \times 10^{-20}$
$ \bar{g}_N^s g_e^p /(\hbar c m_a^2), m_a \geq 1 \text{ ГэВ}$	$3.2 \cdot 10^{-15} \text{ ГэВ}^{-2}$
$ g_e^s g_e^p /(\hbar c m_a^2), m_a \geq 1 \text{ ГэВ}$	$1.7 \cdot 10^{-11} \text{ ГэВ}^{-2}$

Следуя применённой в работе [57] методике можно получить очень строгие косвенные оценки на произведение  $g_N^s g_e^p$  с помощью объединения независимых ограничений на  $g_N^s$  и  $g_e^p$  из совершенно разных источников. Такими источниками могут быть, например, лабораторные эксперименты и астрофизические наблюдения потерь энергии звезд. В частности, полученное из этих источников ограничение на  $g_N^s g_e^p$  для очень лёгких АПЧ  $m_a < 10^{-14}$  эВ лучше примерно на 17 порядков, чем определённое другими методами. Тем не менее, как было отмечено в работе [57], могут существовать механизмы, способные нарушить астрофизические ограничения, и потому крайне важны лабораторные эксперименты на Земле. В макроскопическом лабораторном эксперименте QUAX- $g_p g_s$  [207], целью которого было измерение дальнедействующих сил, индуцированных АПЧ, были получены очень строгие ограничения на произведение  $g_N^s g_e^p$ . Лучший результат  $g_N^s g_e^p < 4.3 \cdot 10^{-30} \hbar c$  [207] был получен для диапазона масс АПЧ  $7 \cdot 10^{-7} \div 4 \cdot 10^{-6}$  эВ. Это ограничение примерно на десять порядков лучше полученного в данной работе для легких АПЧ (см. таблицу 4.3). При этом, данный диапазон масс АПЧ соответствует макроскопической дальности взаимодействия порядка 0.1 м. В тоже время, для дальности взаимодействия меньше 1 мм ( $m_a > 10^{-3}$  эВ) полученное в данной работе ограничение на порядки лучше. Необходимо отметить, что в настоящем исследовании мы рассматриваем взаимодействие между частицами (электронами и ядрами) на атомном, а не на макроскопическом уровне. При сравнении с другими макроскопическими экспериментами [208–212] наблюдается схожая картина. Например,

эксперимент Этвёш с крутильным маятником позволяет получить более строгое ограничение на  $g_N^s g_e^p$  для легких АПЧ ( $m_a < 10^{-7}$  эВ), но не для тяжелых. Ситуация с лабораторными ограничениями на произведение  $g_e^s g_e^p$  схожая: для легких АПЧ существуют более строгие ограничения из других источников. Например, из результатов работы [213] следует более строгое на много порядков ограничение при дальности взаимодействия больше 1 см, что соответствует лёгким АПЧ с массами  $m_a < 10^{-6}$  эВ, но не для тяжелых АПЧ. Схожая ситуация наблюдается и при сравнении с экспериментом со сферическими сверхпроводящими торсионными весами [214]. Подборка различных существующих экспериментальных ограничений представлена на рис. 2 из работы [57] и рис. 2 из работы [58]. Как можно заметить, сочетание экспериментальных данных, полученных с использованием катиона  $\text{HfF}^+$  [69], и молекулярных параметров, вычисленных в настоящем исследовании, позволяет уточнить лабораторные ограничения на произведение констант взаимодействия АПЧ для масс АПЧ  $m_a \geq 10^{-2}$  эВ.

## Заключение

В ходе данного исследования были реализованы новые методы квантово-механического изучения атомно-молекулярных систем для анализа свойств ядер. В задаче о поправке Бора–Вайскопфа к сверхтонкой структуре нейтральных атомов и молекул было показано, что расчёты могут быть выполнены с применением конечного гауссова базисного набора, что позволяет использовать современные квантово-химические программные пакеты. Для этого, однако, были разработаны отдельные программы для расчёта матричных элементов вклада конечного распределения намагниченности в константу сверхтонкого расщепления. Полученные с их помощью результаты были использованы для уточнения магнитных моментов короткоживущих изотопов Tl. В дальнейшем, развитая в данном исследовании методика может быть применена для определения магнитных моментов короткоживущих изотопов других ядер.

Кроме того, разработанный для расчёта поправки Бора–Вайскопфа подход был применён для оценки вклада конечного распределения намагниченности в константу экранирования магнитного момента ядра в ЯМР эксперименте с молекулярным анионом  $\text{ReO}_4^-$ . Насколько нам известно, для молекулярных систем этот эффект был оценен впервые одновременно с прецизионным расчётом электронной структуры методом связанных кластеров. Разработанный в данном исследовании подход может быть применён и для интерпретации других ЯМР экспериментов по измерению магнитных моментов ядер.

Ещё одной частью работы стало решение задачи об изотопических сдвигах в оптических спектрах нейтральных атомов. В ходе её решения были разработаны программы для расчёта параметров, характеризующих изотопические сдвиги и необходимых для определения среднеквадратичных зарядовых радиусов ядер из экспериментальных данных. С помощью этих программ были интерпретированы эксперименты на атомах Au и Tl. На данный момент, подобные

эксперименты запланированы для проведения на других атомах. Разработанная в данной работе методика расчёта и оценки погрешностей может быть применена для интерпретации этих экспериментов.

Помимо описанных выше задач, мы рассмотрели интерпретацию молекулярных экспериментов по поиску ЭДМ электрона с точки зрения индуцированных АПЧ  $\mathcal{T}$ ,  $\mathcal{P}$ -нечётных взаимодействий. Были разработаны новые методы расчёта молекулярных параметров, описывающих эти взаимодействия. С их помощью были интерпретированы данные из эксперимента на молекулярном катионе  $\text{HfF}^+$  и уточнены ограничения на произведения констант взаимодействия для АПЧ со средней массой и тяжёлых АПЧ. Применённый в данной работе подход может быть использован для интерпретации будущих экспериментов.

## Благодарности

Автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю Скрипникову Леониду Владимировичу за всестороннюю помощь и поддержку в проведении исследований. Кроме того, автор благодарит А. Е. Барзаха, Д. Е. Майсона, Г. О. Пенязькова, А. В. Олейниченко, Ю. А. Демидова, И. А. Митропольского, а также коллективы отдела квантовой физики и химии отделения перспективных разработок НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ и кафедры квантовой механики физического факультета СПбГУ.

Работа была выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт», <http://skp.nrcki.ru/>. Кроме того, для проведения некоторых расчётов были использованы вычислительные мощности отдела квантовой физики и химии отделения перспективных разработок НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ. Исследование выполнено за счёт грантов Российского научного фонда (проект № 19-72-10019, № 18-12-00227), Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-32-70117) и фонда «Базис» (проект № 21-1-2-47-2), а также гранта Президента РФ МК-2230.2018.2.

## Список сокращений и условных обозначений

АПЧ	аксионоподобная частица
СТС	сверхтонкая структура
КЭД	квантовая электродинамика
БВ	эффект Бора – Вайскопфа
БР	эффект Брейта – Розенталь
ТМД	точечный магнитный диполь
ВС	модель Вудса – Саксона
РР	равномерное распределение
ЯМР	ядерный магнитный резонанс
ИС	изотопический сдвиг
ЭДМ	электрический дипольный момент
DHF	метод Дирака – Хартри – Фока
NMS	нормальный массовый сдвиг
SMS	аномальный массовый сдвиг
SO	спин-орбитальное взаимодействие
ppm	миллионная доля
CCSD	Метод связанных кластеров с однократными и двукратными возбуждениями
CCSD(T)	Метод связанных кластеров с однократными, двукратными, а также пертурбативным учётом трёхкратных возбуждений
CCSDT	Метод связанных кластеров с однократными, двукратными и трёхкратными возбуждениями
CCSDT(Q)	Метод связанных кластеров с однократными, двукратными, трёхкратными, а также пертурбативным учётом четырёхкратных возбуждений

## Список литературы

1. Search for new physics with atoms and molecules / M. S. Safronova, D. Budker, D. DeMille [и др.] // *Rev. Mod. Phys.* 2018. Jun. T. 90. C. 025008.
2. Porsev S. G., Beloy K., Derevianko A. Precision Determination of Electroweak Coupling from Atomic Parity Violation and Implications for Particle Physics // *Phys. Rev. Lett.* 2009. May. T. 102. C. 181601.
3. Ginges J. S. M., Volotka A. V., Fritzsche S. Ground-state hyperfine splitting for Rb, Cs, Fr, Ba<sup>+</sup>, and Ra<sup>+</sup> // *Phys. Rev. A.* 2017. T. 96, № 6. C. 062502.
4. Fleig T., Skripnikov L. V. P,T-Violating and Magnetic Hyperfine Interactions in Atomic Thallium // *Symmetry.* 2020. T. 12, № 4. C. 498.
5. Ginges J. S. M., Flambaum V. V. Violations of fundamental symmetries in atoms and tests of unification theories of elementary particles // *Phys. Rep.* 2004. T. 397. C. 63–154.
6. Kozlov M. G., Labzowsky L. N. Parity Violation Effects in Diatomics // *J. Phys. B.* 1995. T. 28, № 9. C. 1933–1961.
7. Quiney H. M., Skaane H., Grant I. P. Hyperfine and P,T-odd effects in YbF <sup>2</sup>Σ // *J. Phys. B.* 1998. T. 31. C. L85–95.
8. P,T-parity violation effects in polar heavy-atom molecules / A. V. Titov, N. S. Mosyagin, A. N. Petrov [и др.] // *Progr. Theor. Chem. Phys.* 2006. T. 15. C. 253–283.
9. Skripnikov L. V., Titov A. V. Theoretical study of ThF<sup>+</sup> in the search for *T*, *P*-violation effects: Effective state of a Th atom in ThF<sup>+</sup> and ThO compounds // *Phys. Rev. A.* 2015. Apr. T. 91. C. 042504.
10. Skripnikov L. V., Titov A. V. Theoretical study of thorium monoxide for the electron electric dipole moment search: Electronic properties of *H*<sup>3</sup>Δ<sub>1</sub> in ThO // *J. Chem. Phys.* 2015. T. 142, № 2. C. 024301.
11. Relativistic coupled-cluster calculation of the electron-nucleus scalar-

- pseudoscalar interaction constant  $W_s$  in YbF / A. Sunaga, M. Abe, M. Hada [и др.] // Phys. Rev. A. 2016. Apr. T. 93. C. 042507.
12. Fleig T.  $\mathcal{P}, \mathcal{T}$ -odd and magnetic hyperfine-interaction constants and excited-state lifetime for HfF<sup>+</sup> // Phys. Rev. A. 2017. Oct. T. 96. C. 040502(R).
  13. Hyperfine structure constants on the relativistic coupled cluster level with associated uncertainties / P. A. B. Haase, E. Eliav, M. Pliáš [и др.] // J. Phys. Chem. A. 2020. T. 124, № 16. C. 3157–3169.
  14. Skripnikov L. V. Nuclear magnetization distribution effect in molecules: Ra<sup>+</sup> and RaF hyperfine structure // J. Chem. Phys. 2020. T. 153, № 11. C. 114114.
  15. Search for parity- and time-and-parity-violation effects in lead monofluoride (PbF): *Ab initio* molecular study / L. V. Skripnikov, A. D. Kudashov, A. N. Petrov [и др.] // Phys. Rev. A. 2014. Dec. T. 90. C. 064501.
  16. Skripnikov L. V. Communication: Theoretical study of HfF<sup>+</sup> cation to search for the  $\mathcal{T}, \mathcal{P}$ -odd interactions // J. Chem. Phys. 2017. T. 147, № 2. C. 021101.
  17. TaN molecule as a candidate for the search for a  $T, P$ -violating nuclear magnetic quadrupole moment / L. V. Skripnikov, A. N. Petrov, N. S. Mosyagin [и др.] // Phys. Rev. A. 2015. Jul. T. 92. C. 012521.
  18. Skripnikov L. V., Maison D. E., Mosyagin N. S. Scalar-pseudoscalar interaction in the francium atom // Phys. Rev. A. 2017. Feb. T. 95. C. 022507.
  19. Zakharova A., Petrov A.  $\mathcal{P}, \mathcal{T}$ -odd effects for the RaOH molecule in the excited vibrational state // Phys. Rev. A. 2021. Mar. T. 103. C. 032819.
  20. Petrov Alexander, Zakharova Anna. Sensitivity of the YbOH molecule to P T-odd effects in an external electric field // Physical Review A. 2022. T. 105, № 5. C. L050801.
  21. Sushkov O. P., Flambaum V. V. Parity breaking effects in diatomic molecules // Sov. Phys. – JETP. 1978. T. 48. C. 608–613.
  22. Sushkov O. P., Flambaum V. V., Khriplovich I. B. Possibility of investigation of P- and T-odd nuclear forces in atomic and molecular experiments // Sov.



- Phys. – JETP. 1984. T. 87, № 5. C. 1521–1540.
23. Sensitivity of condensed-matter P-and T-violation experiments / D. Budker, S. K. Lamoreaux, A. O. Sushkov [и др.] // Physical Review A. 2006. T. 73, № 2. C. 022107.
  24. Towards a test of QED in investigations of the hyperfine splitting in heavy ions / V. M. Shabaev, A. N. Artemyev, V. A. Yerokhin [и др.] // Phys. Rev. Lett. 2001. T. 86, № 18. C. 3959–3962.
  25. High precision hyperfine measurements in Bismuth challenge bound-state strong-field QED / J. Ullmann, Z. Andelkovic, C. Brandau [и др.] // Nat. Commun. 2017. T. 8. C. 15484.
  26. New Nuclear Magnetic Moment of  $^{209}\text{Bi}$ : Resolving the Bismuth Hyperfine Puzzle / L. V. Skripnikov, S. Schmidt, J. Ullmann [и др.] // Phys. Rev. Lett. 2018. Feb. T. 120. C. 093001.
  27. Stone N. J. Table of nuclear magnetic dipole and electric quadrupole moments // Table of nuclear magnetic dipole and electric quadrupole moments, INDC(NDS)–0658, International Atomic Energy Agency (IAEA). 2014.
  28. Antušek A., Repisky M. NMR absolute shielding scales and nuclear magnetic dipole moments of transition metal nuclei // PCCP. 2020. T. 22. C. 7065–7076.
  29. Nuclear magnetic dipole moment of  $^{209}\text{Bi}$  from NMR experiments / A. Antušek, M. Repisky, M. Jaszuński [и др.] // Phys. Rev. A. 2018. Nov. T. 98. C. 052509.
  30. Persson J. R. Extraction of hyperfine anomalies without precise values of the nuclear magnetic dipole moment // Eur. Phys. J. A. 1998. May. T. 2, № 1. C. 3–4.
  31. Cheal B., Flanagan K. T. Progress in laser spectroscopy at radioactive ion beam facilities // J. Phys. G: Nucl. Part. Phys. 2010. T. 37, № 11. C. 113101.
  32. The nuclear magnetic moment of  $^{208}\text{Bi}$  and its relevance for a test of bound-state strong-field QED / S. Schmidt, J. Billowes, M. L. Bissell [и др.] // Phys. Lett. B. 2018. T. 779. C. 324 – 330.

33. Hyperfine structure anomaly and magnetic moments of neutron deficient Tl isomers with  $I = 9/2$  / A. E. Barzakh, L. Kh. Batist, D. V. Fedorov [и др.] // Phys. Rev. C. 2012. T. 86, № 1. C. 014311.
34. Prosnyak S. D., Maison D. E., Skripnikov L. V. Hyperfine structure in thallium atom: Study of nuclear magnetization distribution effects // J. Chem. Phys. 2020. T. 152, № 4. C. 044301.
35. Roberts B. M., Ginges J. S. M. Nuclear Magnetic Moments of Francium-207–213 from Precision Hyperfine Comparisons // Phys. Rev. Lett. 2020. Aug. T. 125. C. 063002.
36. Hyperfine anomaly in gold and magnetic moments of  $I^\pi = 11/2^-$  gold isomers / A. E. Barzakh, D. Atanasov, A. N. Andreyev [и др.] // Phys. Rev. C. 2020. Mar. T. 101. C. 034308.
37. Prosnyak S. D., Skripnikov L. V. Effect of nuclear magnetization distribution within the Woods-Saxon model: Hyperfine splitting in neutral Tl // Phys. Rev. C. 2021. Mar. T. 103. C. 034314.
38. Unexpectedly large charge radii of neutron-rich calcium isotopes / R. F. Garcia Ruiz, M. L. Bissell, K. Blaum [и др.] // Nat. Phys. 2016. T. 12, № 6. C. 594–598.
39. Measurement and microscopic description of odd–even staggering of charge radii of exotic copper isotopes / R. P. De Groote, J. Billowes, C. L. Binnersley [и др.] // Nat. Phys. 2020. T. 16, № 6. C. 620–624.
40. Charge radii of exotic potassium isotopes challenge nuclear theory and the magic character of  $N = 32$  / Á Koszorús, X. F. Yang, W. G. Jiang [и др.] // Nat. Phys. 2021. T. 17, № 4. C. 439–443.
41. Laser Spectroscopy of Neutron-Rich  $^{207,208}\text{Hg}$  Isotopes: Illuminating the Kink and Odd-Even Staggering in Charge Radii across the  $N = 126$  Shell Closure / T. Day Goodacre, A. V. Afanasjev, A. E. Barzakh [и др.] // Phys. Rev. Lett. 2021. Jan. T. 126. C. 032502.

42. Heyde K., Wood J. L. Nuclear shapes: from earliest ideas to multiple shape coexisting structures // *Physica Scripta*. 2016. T. 91, № 8. C. 083008.
43. Sudden change in the nuclear charge distribution of very light mercury isotopes / J. Bonn, G. Huber, H. J. Kluge [и др.] // *Phys. Lett. B*. 1972. T. 38, № 5. C. 308–311.
44. Isotope shift of  $^{182}\text{Hg}$  and an update of nuclear moments and charge radii in the isotope range  $^{181}\text{Hg} - ^{206}\text{Hg}$  / G. Ulm, S. K. Bhattacharjee, P. Dabkiewicz [и др.] // *Zeitschrift für Physik A Atomic Nuclei*. 1986. T. 325. C. 247–259.
45. Characterization of the shape-staggering effect in mercury nuclei / B. A. Marsh, T. Day Goodacre, S. Sels [и др.] // *Nature Physics*. 2018. T. 14, № 12. C. 1163–1167.
46. Shape staggering of midshell mercury isotopes from in-source laser spectroscopy compared with density-functional-theory and Monte Carlo shell-model calculations / S. Sels, T. Day Goodacre, B. A. Marsh [и др.] // *Phys. Rev. C*. 2019. Apr. T. 99. C. 044306.
47. Charge Radius of Neutron-Deficient  $^{54}\text{Ni}$  and Symmetry Energy Constraints Using the Difference in Mirror Pair Charge Radii / S. V. Pineda, K. König, Dominic M. Rossi [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* 2021. T. 127, № 18. C. 182503.
48. Angeli I., Marinova K. P. Table of experimental nuclear ground state charge radii: An update // *At. Data Nucl. Data Tables*. 2013. T. 99, № 1. C. 69 – 95.
49. Peccei R. D., Quinn Helen R. CP Conservation in the Presence of Pseudoparticles // *Phys. Rev. Lett.* 1977. Jun. T. 38. C. 1440–1443.
50. Wilczek F. Problem of Strong  $\mathcal{P}$  and  $\mathcal{T}$  Invariance in the Presence of Instantons // *Phys. Rev. Lett.* 1978. T. 40, № 5. C. 279.
51. Weinberg S. A new light boson? // *Phys. Rev. Lett.* 1978. T. 40, № 4. C. 223.
52. Svrcek P., Witten E. Axions in string theory // *J. High Energy Phys.* 2006. T. 2006, № 06. C. 051.
53. String axiverse / A. Arvanitaki, S. Dimopoulos, S. Dubovsky [и др.] // *Phys.*

- Rev. D. 2010. T. 81, № 12. C. 123530.
54. Abbott L. F., Sikivie P. A cosmological bound on the invisible axion // Phys. Lett. B. 1983. T. 120, № 1-3. C. 133–136.
  55. Preskill J., Wise M. B., Wilczek F. Cosmology of the invisible axion // Phys. Lett. B. 1983. T. 120, № 1-3. C. 127–132.
  56. Dine M., Fischler W. The not-so-harmless axion // Phys. Lett. B. 1983. T. 120, № 1-3. C. 137–141.
  57. O’Hare C. A. J., Vitagliano E. Cornering the axion with  $CP$ -violating interactions // Phys. Rev. D. 2020. Dec. T. 102. C. 115026.
  58. Stadnik Y. V., Dzuba V. A., Flambaum V. V. Improved Limits on Axionlike-Particle-Mediated  $P,T$ -Violating Interactions between Electrons and Nucleons from Electric Dipole Moments of Atoms and Molecules // Phys. Rev. Lett. 2018. Jan. T. 120. C. 013202. see also <https://arxiv.org/abs/1708.00486v3> (2020).
  59. Rosenthal J. E., Breit G. The isotope shift in hyperfine structure // Phys. Rev. 1932. T. 41, № 4. C. 459.
  60. Bohr A., Weisskopf V. F. The influence of nuclear structure on the hyperfine structure of heavy elements // Phys. Rev. 1950. T. 77, № 1. C. 94.
  61. Sen’kov R. A., Dmitriev V. F. Nuclear magnetization distribution and hyperfine splitting in  $\text{Bi}^{82+}$  ion // Nucl. Phys. A. 2002. T. 706, № 3. C. 351 – 364.
  62. Hyperfine Structure of  $^{67}\text{Ga}$  and  $^{72}\text{Ga}$  / V. J. Ehlers, Y. Kabasakal, H. A. Shugart [и др.] // Phys. Rev. 1968. T. 176, № 1. C. 25.
  63. Isotope shift factors for the  $\text{Cd}^+ 5s^2S_{1/2} \rightarrow 5p^2P_{3/2}$  transition and determination of Cd nuclear charge radii / J. Z. Han, C. Pan, K. Y. Zhang [и др.] // Phys. Rev. Res. 2022. Jul. T. 4. C. 033049.
  64. Large Shape Staggering in Neutron-Deficient Bi Isotopes / A. Barzakh, A. N. Andreyev, C. Raison [и др.] // Phys. Rev. Lett. 2021. Nov. T. 127. C. 192501.

65. Otten E. W. Nuclear Radii and Moments of Unstable Isotopes // Treatise on Heavy Ion Science: Volume 8: Nuclei Far From Stability / под ред. D. Allan Bromley. Boston, MA: Springer US, 1989. С. 517–638.
66. Salpeter E. E. Some atomic effects of an electronic electric dipole moment // Phys. Rev. 1958. T. 112, № 5. С. 1642–1648.
67. Sandars P. G. H. The electric dipole moment of an atom // Phys. Lett. 1965. T. 14, № 3. С. 194–196.
68. Flambaum V. V. Electron electric dipole moment enhancement in heavy atoms // Yad. Fiz. 1976. T. 24, № 2. С. 383–386.
69. An improved bound on the electron’s electric dipole moment / T. S. Roussy, L. Caldwell, T. Wright [и др.] // Science. 2023. T. 381, № 6653. С. 46–50.
70. Electronic structure of the ytterbium monohydroxide molecule to search for axionlike particles / D. E. Maison, V. V. Flambaum, N. R. Hutzler [и др.] // Phys. Rev. A. 2021. Feb. T. 103. С. 022813.
71. Axion-mediated electron–electron interaction in ytterbium monohydroxide molecule / D. E. Maison, L. V. Skripnikov, A. V. Oleynichenko [и др.] // J. Chem. Phys. 2021. T. 154, № 22. С. 224303.
72. Maison D. E., Skripnikov L. V. Static electric dipole moment of the francium atom induced by axionlike particle exchange // Phys. Rev. A. 2022. Mar. T. 105. С. 032813.
73. Peccei Roberto D. The Strong CP Problem and Axions // Axions: Theory, Cosmology, and Experimental Searches / под ред. M. Kuster, G. Raffelt, B. Beltrán. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008. С. 3–17.
74. Adams C. B., Aggarwal N., Agrawal A. [и др.]. Axion Dark Matter. 2023.
75. Kim J. E., Carosi G. Axions and the strong  $CP$  problem // Rev. Mod. Phys. 2010. Mar. T. 82. С. 557–601.
76. Kelly K. J., Kumar S., Liu Z. Heavy axion opportunities at the DUNE near detector // Phys. Rev. D. 2021. May. T. 103. С. 095002.

77. Giannotti M., Nita R., Welch E. Phenomenological Implications of Heavy Axion Models // AIP Conf. Proc. 2010. Т. 1274, № 1. С. 20–25.
78. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2019613002 Российская Федерация. Программа для расчета матричных элементов поправки Бора–Вайскопфа сверхтонкого расщепления в атомах в модели равномерно намагниченного ядра : № 2019611924 : заявлено 27.02.2019 : опубликовано 05.03.2019, Бюл. № 3 / Просняк С. Д. ; правообладатель НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ. – Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ.
79. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020666971 Российская Федерация. Программа для расчёта матричных элементов поправки на распределение намагниченности к сверхтонкой структуре тяжёлых атомов в одночастичной модели ядра с потенциалом Вудса–Саксона : № 2020666553 : заявлено 07.12.2020 : опубликовано 18.12.2020, Бюл. № 12 / Просняк С. Д. ; правообладатель НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ. – Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ.
80. Magnetic moments of thallium isotopes in the vicinity of magic  $N=126$  / Z. Yue, A. N. Andreyev, A. E. Barzakh [и др.] // Phys. Lett. B. 2024. Т. 849. С. 138452.
81. Skripnikov L. V., Prosnyak S. D. Refined nuclear magnetic dipole moment of rhenium:  $^{185}\text{Re}$  and  $^{187}\text{Re}$  // Phys. Rev. C. 2022. Т. 106, № 5. С. 054303.
82. Refined theoretical values of field and mass isotope shifts in thallium to extract charge radii of Tl isotopes / G. Penyazkov, S. D. Prosnyak, A. E. Barzakh [и др.] // J. Chem. Phys. 2023. Т. 158, № 11.
83. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2024610108 Российская Федерация. Программа расчёта матричных элементов оператора нормального массового сдвига : № 2023688619 : заявлено 18.12.2023 : опубликовано 10.01.2024, Бюл. № 1 / Просняк С. Д. ; правооб-

ладатель НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ. – Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ.

84. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2024612074 Российская Федерация. Программа вычисления поправки на аномальный массовый сдвиг к оператору отдачи ядра : № 2023688647 : заявлено 18.12.2023 : опубликовано 29.01.2024, Бюл. № 2 / Просняк С. Д. ; правообладатель НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ. – Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ.
85. Deformation versus Sphericity in the Ground States of the Lightest Gold Isotopes / J. G. Cubiss, A. N. Andreyev, A. E. Barzakh [и др.] // Phys. Rev. Lett. 2023. Nov. T. 131. С. 202501.
86. Prosnyak S. D., Maison D. E., Skripnikov L. V. Updated Constraints on  $\mathcal{T}, \mathcal{P}$ -Violating Axionlike-Particle-Mediated Electron-Electron and Electron-Nucleus Interactions from  $\text{HfF}^+$  Experiment // Symmetry. 2023. T. 15, № 5. С. 1043.
87. Prosnyak S. D., Skripnikov L. V. Axion-mediated electron-nucleus and electron-electron interactions in the barium monofluoride molecule // Physical Review A. 2024. T. 109, № 4. С. 042821.
88. Saue T., Jensen H. J. A. Quaternion symmetry in relativistic molecular calculations: The Dirac–Hartree–Fock method // J. Chem. Phys. 1999. T. 111, № 14. С. 6211–6222.
89. Bartlett R. J., Musiał M. Coupled-cluster theory in quantum chemistry // Rev. Mod. Phys. 2007. T. 79, № 1. С. 291–352.
90. Visscher L., Lee T. J., Dyall K. G. Formulation and implementation of a relativistic unrestricted coupled-cluster method including noniterative connected triples // J. Chem. Phys. 1996. T. 105, № 19. С. 8769–8776.
91. Cohen H. D., Roothaan C. C. J. Electric dipole polarizability of atoms by the Hartree–Fock method. I. Theory for closed-shell systems // J. Chem. Phys.

1965. T. 43, № 10. C. S34–S39.
92. Mayer I. Simple theorems, proofs, and derivations in quantum chemistry. Springer Science & Business Media, 2013.
93. Dyall K. G., Fægri Jr K. Introduction to relativistic quantum chemistry. Oxford University Press, 2007.
94. Shavitt I., Bartlett R. J. Many-body methods in chemistry and physics: MBPT and coupled-cluster theory. Cambridge university press, 2009.
95. Dyall K. G. Relativistic and nonrelativistic finite nucleus optimized double zeta basis sets for the 4p, 5p and 6p elements // Theor. Chem. Acc. 1998. T. 99, № 6. C. 366–371.
96. Dyall K. G. Relativistic double-zeta, triple-zeta, and quadruple-zeta basis sets for the 5d elements Hf–Hg // Theor. Chem. Acc. 2004. T. 112. C. 403–409.
97. Dyall K. G. Relativistic quadruple-zeta and revised triple-zeta and double-zeta basis sets for the 4p, 5p, and 6p elements // Theor. Chem. Acc. 2006. T. 115, № 5. C. 441–447.
98. Dyall K. G. Core correlating basis functions for elements 31–118 // Theor. Chem. Acc. 2012. T. 131, № 5. C. 1217.
99. Dyall K. G., Gomes A. S. P. Revised relativistic basis sets for the 5d elements Hf–Hg // Theor. Chem. Acc. 2010. T. 125. C. 97–100.
100. Dyall K. G. Relativistic double-zeta, triple-zeta, and quadruple-zeta basis sets for the light elements H–Ar // Theor. Chem. Acc. 2016. Apr. T. 135, № 5. C. 128.
101. V. Skripnikov L., S. Mosyagin N., V. Titov A. Relativistic coupled-cluster calculations of spectroscopic and chemical properties for element 120 // Chem. Phys. Lett. 2013. T. 555. C. 79–83.
102. Principles of direct 4-component relativistic SCF: application to caesium auride / B. T Saue, K. Fægri, T. Helgaker [и др.] // Mol. Phys. 1997. T. 91, № 5. C. 937–950.



103. The DIRAC code for relativistic molecular calculations / T. Saue, R. Bast, A. S. P. Gomes [и др.] // *J. Chem. Phys.* 2020. Т. 152, № 20. С. 204104.
104. Lindgren I., Mukherjee D. On the connectivity criteria in the open-shell coupled-cluster theory for general model spaces // *Phys. Rep.* 1987. Т. 151, № 2. С. 93–127.
105. Kaldor U. The Fock space coupled cluster method: theory and application // *Theor. Chim. Acta.* 1991. Т. 80, № 6. С. 427–439.
106. Multireference nature of chemistry: The coupled-cluster view / D. I. Lyakh, M. Musiał, V. F. Lotrich [и др.] // *Chem. Rev.* 2012. Т. 112, № 1. С. 182–243.
107. Relativistic Fock-Space Coupled Cluster Method: Theory and Recent Applications / E. Eliav, A. Borschevsky, A. Zaitsevskii [и др.]; под ред. Manuel Yáñez, Russell J. Boyd. First Edition изд. Oxford: Elsevier, 2024. С. 79–93.
108. 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>).
109. MRCC. M. Kállay, P. R. Nagy, D. Mester, Z. Rolik, G. Samu, J. Csontos, J. Csóka, P. B. Szabó, L. Gyevi-Nagy, B. Hégyely, 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. Hégyely, I. Ladjánszki, L. Szegedy, B. Ladóczki, K. Petrov, M. Farkas, P. D. Mezei, and Á. Ganyecz. See [www.mrcc.hu](http://www.mrcc.hu).
110. Kállay M., Surján P. R. Higher excitations in coupled-cluster theory // *J. Chem. Phys.* 2001. T. 115, № 7. C. 2945–2954.
  111. Kállay M., Szalay P. G., Surján P. R. A general state-selective multireference coupled-cluster algorithm // *J. Chem. Phys.* 2002. T. 117, № 3. C. 980–990.
  112. Oleynichenko A. V., Zaitsevskii A., Eliav E. Towards high performance relativistic electronic structure modelling: the EXP-T program package // *Supercomputing / под ред. Vladimir Voevodin, Sergey Sobolev.* T. 1331. Cham: Springer International Publishing, 2020. C. 375–386.
  113. Oleynichenko A. V., Zaitsevskii A., Eliav E. 2021. EXP-T, an extensible code for Fock space relativistic coupled cluster calculations (see <http://www.qchem.pnpi.spb.ru/expt>).
  114. Tupitsyn I. I., Deyneka G. B., Bratzev V. F. HFD. HFD, a program for atomic finite-difference four-component Dirac-Hartree-Fock calculations on the base of the HFD code [116].
  115. Tupitsyn I. I. HFDB. HFDB, a program for atomic finite-difference four-component Dirac-Hartree-Fock-Breit calculations written on the base of the HFD code [116].
  116. Bratzev V. F., Deyneka G. B., Tupitsyn I. I. Application of the Hartree-Fock method to calculation of relativistic atomic wave functions // *Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser.* 1977. T. 41, № 12. C. 173–182.
  117. Gustavsson M. G. H., Forssén Christian, Pendrill Ann Marie Mårtensson. Thallium hyperfine anomaly // *Hyperfine Interactions.* 2000. T. 127, № 1-4. C. 347–352.
  118. Ground-state hyperfine splitting of high-Z hydrogenlike ions / V. M. Shabaev, M. Tomaselli, T. Kühl [и др.] // *Phys. Rev. A.* 1997. T. 56, № 1. C. 252.

119. Lurio A., Prodell A. G. Hfs Separations and Hfs Anomalies in the  $^2P_{\frac{1}{2}}$  State of Ga<sup>69</sup>, Ga<sup>71</sup>, Tl<sup>203</sup>, and Tl<sup>205</sup> // Phys. Rev. 1956. T. 101, № 1. C. 79.
120. Gould G. hfs Separations and hfs Anomaly in the  $6^2P_{\frac{3}{2}}$  Metastable Level of Tl<sup>203</sup> and Tl<sup>205</sup> // Phys. Rev. 1956. T. 101, № 6. C. 1828.
121. Shabaev V. M. Hyperfine structure of hydrogen-like ions // J. Phys. B. 1994. T. 27, № 24. C. 5825.
122. Pyykkö P., Pajanne E., Inokuti M. Hydrogen-like relativistic corrections for electric and magnetic hyperfine integrals // Int. J. Quantum Chem. 1973. T. 7, № 4. C. 785–806.
123. Ionesco-Pallas N. J. Nuclear Magnetic Moments from Hyperfine Structure Data // Phys. Rev. 1960. T. 117, № 2. C. 505.
124. Woods R. D., Saxon D. S. Diffuse surface optical model for nucleon-nuclei scattering // Phys. Rev. 1954. T. 95, № 2. C. 577.
125. Rost E. Proton shell-model potentials for lead and the stability of superheavy nuclei // Phys. Lett. B. 1968. T. 26, № 4. C. 184–187.
126. Bohr A. On the Quantization of Angular Momenta in Heavy Nuclei // Phys. Rev. 1951. Jan. T. 81. C. 134–138.
127. Le Bellac M. Hyperfine structure of  $\mu$ -mesic atoms // Nuclear Physics. 1963. T. 40. C. 645–655.
128. Calculation of Francium Hyperfine Anomaly / E. A. Konovalova, Y. A. Demidov, M. G. Kozlov [и др.] // Atoms. 2018. T. 6, № 3. C. 39.
129. Zherebtsov O. M., Shabaev V. M. Higher order interelectronic-interaction correctionsto the ground-state hyperfine splitting in lithiumlike ions // Can. J. Phys. 2000. T. 78, № 7. C. 701–709.
130. Tupitsyn I. I., Loginov A. V., Shabaev V. M. Calculations of hyperfine splitting constants taking into account the volume distribution of the nuclear magnetic moment. I. Computational procedure as applied to hydrogen-like ions // Opt. Spectrosc. 2002. T. 93, № 3. C. 357–367.

131. Ground-state hyperfine structure of H-, Li-, and B-like ions in the intermediate- $Z$  region / A. V. Volotka, D. A. Glazov, I. I. Tupitsyn [и др.] // Phys. Rev. A. 2008. Dec. T. 78. C. 062507.
132. Effects of finite size nuclei in relativistic four-component calculations of hyperfine structure / E. Malkin, M. Repiský, S. Komorovský [и др.] // J. Chem. Phys. 2011. T. 134, № 4. C. 044111.
133. Roberts B. M., Ginges J. S. M. Hyperfine anomaly in heavy atoms and its role in precision atomic searches for new physics // Phys. Rev. A. 2021. Aug. T. 104. C. 022823.
134. Sapirstein J., Cheng K. T. Calculation of radiative corrections to hyperfine splittings in the neutral alkali metals // Phys. Rev. A. 2003. Feb. T. 67. C. 022512.
135. Calculation of thallium hyperfine anomaly / E. A. Konovalova, M. G. Kozlov, Yu. A. Demidov [и др.] // Rad. Appl. 2017. T. 2. C. 181–185. URL: arXiv:1703.10048.
136. Ginges J. S. M., Volotka A. V. Testing atomic wave functions in the nuclear vicinity: The hyperfine structure with empirically deduced nuclear and quantum electrodynamic effects // Phys. Rev. A. 2018. T. 98, № 3. C. 032504.
137. Kozlov M. G., Porsev S. G., Johnson W. R. Parity nonconservation in thallium // Phys. Rev. A. 2001. T. 64, № 5. C. 052107.
138. Changes in the mean-square charge radii and magnetic moments of neutron-deficient Tl isotopes / A. E. Barzakh, L. Kh. Batist, D. V. Fedorov [и др.] // Phys. Rev. C. 2013. T. 88, № 2. C. 024315.
139. Magnetic moment of  $^{207}\text{Pb}$  and the hyperfine splitting of  $^{207}\text{Pb}^{81+}$  / V. Fella, L. V. Skripnikov, W. Nörtershäuser [и др.] // Phys. Rev. Res. 2020. Mar. T. 2. C. 013368.
140. Kállay M., Gauss J. Approximate treatment of higher excitations in coupled-cluster theory // J. Chem. Phys. 2005. T. 123, № 21. C. 214105.

141. Skripnikov L. V. Combined 4-component and relativistic pseudopotential study of ThO for the electron electric dipole moment search // J. Chem. Phys. 2016. T. 145, № 21. C. 214301.
142. Visscher L., Dyall K. G. Dirac–Fock atomic electronic structure calculations using different nuclear charge distributions // At. Data Nucl. Data Tables. 1997. T. 67, № 2. C. 207–224.
143. Hyperfine structure of hydrogenlike thallium isotopes / Peter Beiersdorfer, Steven B Utter, Keith L Wong [и др.] // Phys. Rev. A. 2001. T. 64, № 3. C. 032506.
144. Hyperfine structure of heavy hydrogen-like ions / P. Beiersdorfer, J. R. Crespo López-Urrutia, S. B. Utter [и др.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2003. T. 205. C. 62–65.
145. Shabaev V. M. (private communication) // private communication. 2019.
146. Vacuum-polarization corrections to the hyperfine splitting in heavy ions and to the nuclear magnetic moments / A. N. Artemyev, V. M. Shabaev, G. Plunien [и др.] // Phys. Rev. A. 2001. T. 63, № 6. C. 062504.
147. Mårtensson-Pendrill Ann-Marie. Magnetic moment distributions in Tl nuclei // Phys. Rev. Lett. 1995. T. 74, № 12. C. 2184.
148. Reappraisal of the electric dipole moment enhancement factor for thallium / H. S. Nataraj, B. K. Sahoo, B. P. Das [и др.] // Phys. Rev. Lett. 2011. T. 106, № 20. C. 200403.
149. Safronova U. I., Safronova M. S., Johnson W. R. Excitation energies, hyperfine constants,  $E1$ ,  $E2$ , and  $M1$  transition rates, and lifetimes of  $6s^2nl$  states in Tl I and Pb II // Phys. Rev. A. 2005. T. 71, № 5. C. 052506.
150. Absolute frequency measurement of the  $6P_{1/2} \rightarrow 7S_{1/2}$  transition in thallium / Tzu-Ling Chen, Isaac Fan, Hsuan-Chen Chen [и др.] // Phys. Rev. A. 2012. T. 86, № 5. C. 052524.

151. Hyperfine Anomaly Measurements in Francium Isotopes and the Radial Distribution of Neutrons / J. S. Grossman, L. A. Orozco, M. R. Pearson [и др.] // Phys. Rev. Lett. 1999. Aug. T. 83. C. 935–938.
152. QED Theory of the Nuclear Magnetic Shielding in Hydrogenlike Ions / V. A. Yerokhin, K. Pachucki, Z. Harman [и др.] // Phys. Rev. Lett. 2011. Jul. T. 107. C. 043004.
153. QED calculation of the nuclear magnetic shielding for hydrogenlike ions / V. A. Yerokhin, K. Pachucki, Z. Harman [и др.] // Phys. Rev. A. 2012. Feb. T. 85. C. 022512.
154. Relativistic calculations of the isotope shifts in highly charged Li-like ions / N. A. Zubova, Y. S. Kozhedub, V. M. Shabaev [и др.] // Phys. Rev. A. 2014. Dec. T. 90. C. 062512.
155. Laser spectroscopy for the study of exotic nuclei / X. F. Yang, S. J. Wang, S. G. Wilkins [и др.] // Prog. Part. Nucl. Phys. 2022. C. 104005.
156. Charge radii of radium isotopes / L. W. Wansbeek, S. Schlessler, B. K. Sahoo [и др.] // Phys. Rev. C. 2012. Jul. T. 86. C. 015503.
157. Shabaev V. M. Mass corrections in a strong nuclear field // Theor. Math. Phys. 1985. T. 63, № 3. C. 588.
158. Palmer C. W. P. Reformulation of the theory of the mass shift // J. Phys. B. 1987. nov. T. 20, № 22. C. 5987–5996.
159. Shabaev V. M. Nuclear recoil effect in the relativistic theory of multiply charged ions // Sov. J. Nucl. Phys. 1988. T. 47. C. 69.
160. Shabaev V. M., Artemyev A. N. Relativistic nuclear recoil corrections to the energy levels of multicharged ions // J. Phys. B: Atom. Mol. Phys. 1994. T. 27, № 7. C. 1307.
161. Dyall K. G. Relativistic double-zeta, triple-zeta, and quadruple-zeta basis sets for the 4s, 5s, 6s, and 7s elements // J. Phys. Chem. A. 2009. T. 113, № 45. C. 12638–12644.

162. The use of gaussian nuclear charge distributions for the calculation of relativistic electronic wavefunctions using basis set expansions / O. Visser, P. J. C. Aerts, D. Hegarty [и др.] // Chem. Phys. Lett. 1987. Т. 134, № 1. С. 34–38.
163. Johnson W. R., Blundell S. A., Sapirstein J. Finite basis sets for the Dirac equation constructed from B splines // Phys. Rev. A. 1988. Jan. Т. 37. С. 307–315.
164. Observation of strongly deformed ground-state configurations in  $^{184}\text{Au}$  and  $^{183}\text{Au}$  by laser spectroscopy / U. Krönert, S. Becker, G. Bollen [и др.] // Zeitschrift für Physik A Atomic Nuclei. 1988. Т. 331, № 4. С. 521–522.
165. Shape coexistence in  $^{187}\text{Au}$  studied by laser spectroscopy / A. E. Barzakh, D. Atanasov, A. N. Andreyev [и др.] // Phys. Rev. C. 2020. Т. 101, № 6. С. 064321.
166. Changes in mean-squared charge radii and magnetic moments of  $^{179-184}\text{Tl}$  measured by in-source laser spectroscopy / A. E. Barzakh, A. N. Andreyev, Th. E. Cocolios [и др.] // Phys. Rev. C. 2017. Т. 95, № 1. С. 014324.
167. Resonance ionization spectroscopy in a buffer gas cell with radioactive decay detection, demonstrated using  $^{208}\text{Tl}$  / W. Lauth, H. Backe, M. Dahlinger [и др.] // Phys. Rev. Lett. 1992. Mar. Т. 68. С. 1675–1678.
168. Nuclear Magnetic Moment of  $^{207}\text{Tl}$  / R. Neugart, H. H. Stroke, S. A. Ahmad [и др.] // Phys. Rev. Lett. 1985. Oct. Т. 55. С. 1559–1562.
169. Hull R. J., Stroke H. H. Hyperfine-Structure Separations, Isotope Shifts, and Nuclear Magnetic Moments of the Radioactive Isotopes  $\text{Tl}^{199}$ ,  $\text{Tl}^{200}$ ,  $\text{Tl}^{201}$ ,  $\text{Tl}^{202}$ , and  $\text{Tl}^{204}$  // J. Opt. Soc. Am. 1961. Nov. Т. 51, № 11. С. 1203–1212.
170. Hermann G., Lasnitschka G., Spengler D. Hyperfine structures and level isotope shifts of the  $n^2S_{1/2}$  ( $n= 7-12$ )- and  $n^2D_{3/2,5/2}$  ( $n= 6-10$ )-levels of  $^{203,205}\text{Tl}$  measured by atomic beam spectroscopy // Z. Phys. D. 1993. Т. 28. С. 127.

171. Nuclear structure of light thallium isotopes as deduced from laser spectroscopy on a fast atom beam / J. A. Bounds, C. R. Bingham, H. K. Carter [и др.] // Phys. Rev. C. 1987. Dec. T. 36. C. 2560–2568.
172. Hyperfine Structure, Nuclear Moments, and Isotope Shifts of  $^{197}\text{Tl}$  and  $^{198}\text{Tl}$  / S. P. Davis, H. Kleiman, D. Goorvitch [и др.] // J. Opt. Soc. Am. 1966. Nov. T. 56, № 11. C. 1604–1606.
173. Goorvitch D., Kleiman H., Davis S. P. The isomer shift of  $^{198}\text{Tl}$  // Nucl. Phys. 1967. T. 99, № 1. C. 1–5.
174. Nuclear moments and the change in the mean square charge radius of neutron deficient thallium isotopes / R. Menges, U. Dinger, N. Boos [и др.] // Z. Phys. A. 1992. T. 341. C. 475.
175. Goorvitch D., Davis S. P., Kleiman H. Isotope Shift and Hyperfine Structure of the Neutron-Deficient Thallium Isotopes // Phys. Rev. 1969. Dec. T. 188. C. 1897–1904.
176. Nuclear spectroscopy using lasers at Oak Ridge National Laboratory: experiments with stable (past) and radioactive (future) tandem beams / H. A. Schuessler, E. C. Benck, F. Buchinger [и др.] // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1995. T. 352, № 3. C. 583–587.
177. Isotope shifts in the  $7s \rightarrow 8s$  transition of francium: Measurements and comparison to ab initio theory / M. R. Kalita, J. A. Behr, A. Gorelov [и др.] // Phys. Rev. A. 2018. Apr. T. 97. C. 042507.
178. Moody J. E., Wilczek F. New macroscopic forces? // Phys. Rev. D. 1984. T. 30, № 1. C. 130.
179. Calculation of the spin-rotational Hamiltonian including  $\mathcal{P}$ - and  $\mathcal{P}, \mathcal{T}$ -odd weak interaction terms for the HgF and PbF molecules / Yu. Yu. Dmitriev, Yu. G. Khait, M. G. Kozlov [и др.] // Phys. Lett. A. 1992. T. 167, № 3. C. 280–286.
180. Boys S. F. Electronic wave functions-I. A general method of calculation for the



- stationary states of any molecular system // Proc. Math. Phys. Eng. Sci. 1950. T. 200, № 1063. C. 542–554.
181. Helgaker T., Jorgensen P., Olsen J. Molecular electronic-structure theory. John Wiley & Sons, 2013.
182. Ten-no S. Initiation of explicitly correlated Slater-type geminal theory // Chem. Phys. Lett. 2004. T. 398, № 1. C. 56–61.
183. McMurchie L. E., Davidson E. R. One- and two-electron integrals over cartesian gaussian functions // J. Comput. Phys. 1978. T. 26, № 2. C. 218–231.
184. Obara S., Saika A. Efficient recursive computation of molecular integrals over Cartesian Gaussian functions // J. Chem. Phys. 1986. T. 84, № 7. C. 3963–3974.
185. Pople J. A., Hehre W. J. Computation of electron repulsion integrals involving contracted Gaussian basis functions // J. Comput. Phys. 1978. T. 27, № 2. C. 161–168.
186. Head-Gordon M., Pople J. A. A method for two-electron Gaussian integral and integral derivative evaluation using recurrence relations // J. Chem. Phys. 1988. T. 89, № 9. C. 5777–5786.
187. Gill P. M. W., Johnson B. G., Pople J. A. Two-electron repulsion integrals over Gaussian s functions // Int. J. Quantum Chem. 1991. T. 40, № 6. C. 745–752.
188. Hamilton T. P., Schaefer H. F. New variations in two-electron integral evaluation in the context of direct SCF procedures // Chem. Phys. 1991. T. 150, № 2. C. 163–171.
189. Ten-no S. An efficient algorithm for electron repulsion integrals over contracted Gaussian-type functions // Chem. Phys. Lett. 1993. T. 211, № 2. C. 259–264.
190. New algorithm for electron repulsion integrals oriented to the general contraction scheme / T. Yanai, K. Ishida, H. Nakano [и др.] // Int. J. Quantum Chem. 2000. T. 76, № 3. C. 396–406.
191. Nakai H., Kobayashi M. New algorithm for the rapid evaluation of electron

- repulsion integrals: elementary basis algorithm // Chem. Phys. Lett. 2004. T. 388, № 1. C. 50–54.
192. F. Valeev E. Libint: A library for the evaluation of molecular integrals of many-body operators over Gaussian functions. <http://libint.valeyev.net/>. 2022. version 2.8.0.
193. Dupuis M., Rys J., King H. F. Evaluation of molecular integrals over Gaussian basis functions // J. Chem. Phys. 1976. T. 65, № 1. C. 111–116.
194. King H. F., Dupuis M. Numerical integration using rys polynomials // J. Comput. Phys. 1976. T. 21, № 2. C. 144–165.
195. Rys J., Dupuis M., King H. F. Computation of electron repulsion integrals using the rys quadrature method // J. Comput. Chem. 1983. T. 4, № 2. C. 154–157.
196. Lindh R., Ryu U., Liu B. The reduced multiplication scheme of the Rys quadrature and new recurrence relations for auxiliary function based two-electron integral evaluation // J. Chem. Phys. 1991. T. 95, № 8. C. 5889–5897.
197. Ten-no S. New implementation of second-order Møller-Plesset perturbation theory with an analytic Slater-type geminal // J. Chem. Phys. 2007. T. 126, № 1. C. 014108.
198. Shiozaki T. Evaluation of Slater-type geminal integrals using tailored Gaussian quadrature // Chem. Phys. Lett. 2009. T. 479, № 1-3. C. 160–164.
199. Kumar A., Neese F., Valeev E. F. Explicitly correlated coupled cluster method for accurate treatment of open-shell molecules with hundreds of atoms // J. Chem. Phys. 2020. T. 153, № 9. C. 094105.
200. Size-consistent explicitly correlated triple excitation correction / M. Kállay, R. A. Horváth, L. Gyevi-Nagy [и др.] // J. Chem. Phys. 2021. T. 155, № 3. C. 034107.
201. Basis Set Limit CCSD(T) Energies for Extended Molecules via a Reduced-Cost Explicitly Correlated Approach / M. Kállay, R. A. Horváth, L. Gyevi-Nagy

- [и др.] // J. Chem. Phys. 2023. Т. 19, № 1. С. 174–189.
202. A four-index transformation in Dirac's four-component relativistic theory / M. Abe, T. Yanai, T. Nakajima [и др.] // Chem. Phys. Lett. 2004. Т. 388, № 1-3. С. 68–73.
203. Broadband velocity modulation spectroscopy of  $\text{HfF}^+$ : Towards a measurement of the electron electric dipole moment / K. C. Cossel, D. N. Gresh, L. C. Sinclair [и др.] // Chem. Phys. Lett. 2012. Т. 546, № 0. С. 1 – 11.
204. Theoretical study of  $\text{HfF}^+$  in search of the electron electric dipole moment / A. N. Petrov, N. S. Mosyagin, T. A. Isaev [и др.] // Phys. Rev. A. 2007. Т. 76. С. 030501(R).
205. Petrov A. N., Mosyagin N. S., Titov A. V. Theoretical study of low-lying electronic terms and transition moments for  $\text{HfF}^+$  for the electron EDM search // Phys. Rev. A. 2009. Т. 79. С. 012505.
206. Improved limit on the electric dipole moment of the electron / V. Andreev, D. G. Ang, D. DeMille [и др.] // Nature. 2018. Т. 562, № 7727. С. 355–360.
207. Improved constraints on monopole–dipole interaction mediated by pseudo-scalar bosons / N. Crescini, C. Braggio, G. Carugno [и др.] // Phys. Lett. B. 2017. Т. 773. С. 677–680.
208. Preferred-frame and  $CP$ -violation tests with polarized electrons / B. R. Heckel, E. G. Adelberger, C. E. Cramer [и др.] // Phys. Rev. D. 2008. Nov. Т. 78. С. 092006.
209. Search for anomalous spin-dependent forces using stored-ion spectroscopy / D. J. Wineland, J. J. Bollinger, D. J. Heinzen [и др.] // Phys. Rev. Lett. 1991. Sep. Т. 67. С. 1735–1738.
210. Lee J., Almasi A., Romalis M. Improved Limits on Spin-Mass Interactions // Phys. Rev. Lett. 2018. Apr. Т. 120. С. 161801.
211. Improved constraints on an axion-mediated force / S. A. Hoedl, F. Fleischer, E. G. Adelberger [и др.] // Phys. Rev. Lett. 2011. Т. 106, № 4. С. 041801.

212. Light Dark Matter Search with Ionization Signals in XENON1T / E. Aprile, J. Aalbers, F. Agostini [и др.] // Phys. Rev. Lett. 2019. Dec. T. 123. C. 251801.
213. Limits on spin-mass couplings within the axion window / A. N. Youdin, D. Krause Jr., K. Jagannathan [и др.] // Phys. Rev. Lett. 1996. T. 77, № 11. C. 2170.
214. New Constraints on Short-Range Forces Coupling Mass to Intrinsic Spin / G. D. Hammond, C. C. Speake, C. Trenkel [и др.] // Phys. Rev. Lett. 2007. Feb. T. 98. C. 081101.