

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ПЕТЕРБУРГСКИЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
им. Б. П. Константинова

На правах рукописи

Козлов Михаил Геннадьевич

УДК 539.1

**Прецизионные расчеты эффектов несохранения
четности в атомах и проверка стандартной модели**

01.04.02 – теоретическая физика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора
физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2001 г.

Оглавление

Введение	4
1 Краткий обзор теоретических методов	7
1.1 Многоконфигурационный метод Хартри-Фока	7
1.2 Метод наложения конфигураций	8
1.3 Многочастичная теория возмущений	9
1.4 Частичный учет всех порядков МТВ	10
2 P, Q-разложение и эффективные операторы	13
2.1 Эффективный гамильтониан	15
2.2 Другие эффективные операторы	17
2.3 Выбор начального приближения	18
2.4 Диаграммная техника для оператора Σ	21
2.5 Зависимость гамильтониана от энергии	26
2.5.1 Зависимость связанных диаграмм от энергии	26
2.5.2 Предел большого числа валентных электронов	28
2.5.3 Оптимальный выбор сдвига δ	31
2.6 Диаграммная техника для операторов	31
2.7 Учет брейтовского взаимодействия	35
3 Расчеты атомов	39
3.1 Спектры двухэлектронных атомов	39
3.2 Спектр свинца	46
3.3 Расчеты сверхтонкой структуры	47
3.4 Расчеты E1-амплитуд	52
3.5 Атомная поляризуемость	54
3.5.1 Общий формализм для поляризуемостей	54

3.5.2	Решение неоднородного уравнения	56
3.5.3	Разложение функции $X_{a,M'}$ по собственным функциям углового момента	58
3.5.4	Поляризуемости бария и иттербия	59
3.6	Штарк-индуцированные переходы	61
4	Проверка стандартной модели	63
4.1	Несохранение четности в атомах	64
4.1.1	P -нечетный гамильтониан	67
4.1.2	Измерение P -нечетных амплитуд	69
4.2	Спин-зависящие P -нечетные амплитуды	71
4.2.1	Переход $^1S_0(6s^2) \rightarrow ^3D_{1,2}(6s5d)$ в иттербии	72
4.2.2	СТС переход для франция	73
4.3	Расчет P -нечетной амплитуды в цезии	75
4.4	Расчет P -нечетной амплитуды в таллии	80
4.5	Проверка стандартной модели	88
4.6	ЭДМ электрона в молекулах ВаF и YbF	91
5	Приложения	98
A.1	Аналитические выражения для оператора Σ	98
A.2	Описание пакета программ	102
	Заключение	106
	Литература	109

Введение

В настоящее время атомная физика продолжает играть существенную роль в изучении фундаментальных свойств природы. В первую очередь это связано с тем, что атомные эксперименты часто имеют точность, не достижимую в других областях. Приведем несколько примеров, имеющих отношение к теме этой работы.

Изучение несохранения четности в атомных явлениях оказалось возможным только благодаря тому, что высокая точность атомных экспериментов компенсирует малость соответствующих эффектов и позволяет получать информацию, сравнимую по значимости с информацией, получаемой с использованием современных ускорителей [1]. В последних экспериментах на цезии [2] был открыт новый P -нечетный ядерный момент, предсказанный в работах [3, 4], и получивший название анапольного момента, а также был измерен слабый заряд ядра с точностью, позволяющей проверить справедливость стандартной модели вплоть до энергий ~ 1 ТэВ.

Не менее важным является поиск электрического дипольного момента (ЭДМ) электрона и P, T -нечетных ядерных моментов [5, 6]. Здесь атомные эксперименты вместе с экспериментами по поиску ЭДМ нейтрона дали уникальную информацию, которую было невозможно получить другими способами. В случае повышения точности экспериментов еще на 1–2 порядка удастся проверить экспериментально предсказания многих суперсимметричных расширений стандартной модели. Наиболее перспективными в этом отношении сейчас представляются эксперименты с тяжелыми двухатомными молекулами-радикалами [7, 8], где ЭДМ электрона усилен примерно на 5 порядков [9, 10].

Наконец, нельзя не упомянуть направление, которое в последнее время стало активно обсуждаться в литературе. Речь идет об экспериментальной проверке гипотезы Дирака [11] о возможной вариации фундаментальных констант со временем. Проведенное в рабо-

тах [12, 13] сравнение атомных спектров, полученных в лабораторных условиях с аналогичными спектрами для удаленных на космологические расстояния астрономических объектов, демонстрирует некоторые аномалии, которые можно объяснить из предположения об изменении со временем постоянной тонкой структуры. Эти работы вызвали большой интерес и у физиков, и у астрофизиков и породили целый ряд предложений экспериментов по поиску аналогичных эффектов.

Все перечисленные выше направления, объединены тем, что атомные системы используются в качестве инструментов для поиска новой физики. Вторая характерная черта всех этих направлений заключается в том, что наряду с постановкой прецизионных экспериментов, они требуют развития атомной теории. Дело в том, что соответствующие эксперименты не являются прямыми и для того, чтобы связать измеряемую величину с соответствующей фундаментальной постоянной необходимо провести атомный расчет. В большинстве случаев эксперименты проводятся на тяжелых атомах и молекулах, где эффекты дополнительно усилены. Теория для таких систем достаточно сложна. Наибольшую сложность представляют расчеты P -нечетных амплитуд, зависящих от слабого заряда ядра, поскольку соответствующие эксперименты вышли на точность порядка 1% и от теории требуется аналогичная точность.

Современная атомная теория появилась вместе с квантовой механикой и в настоящее время является одной из самых хорошо разработанных наук. Не смотря на это в ней продолжают оставаться нерешенные проблемы, которые часто носят достаточно общий характер. К числу таких проблем относится аккуратный учет электронных корреляций. Поэтому разработка эффективных методов решения многоэлектронной задачи в атомной физике может оказаться полезной и для молекулярной физики, и для физики конденсированного состояния, и даже для ядерной физики.

В данной работе предлагается метод, позволяющий аккуратно описывать конечные электронные системы имеющие не слишком большое число электронов на незаполненных оболочках. К таким системам относятся большинство атомов, а также многие молекулы и кластеры. Метод был опробован на достаточно большом числе атомов и показал хорошие результаты. Было также показано, что он позволяет су-

щественно уточнить расчеты констант сверхтонкой структуры (СТС) двухатомных молекул-радикалов. Это дало возможность применить его для расчетов эффектов несохранения четности и временной инвариантности в атомах и молекулах. Полученные результаты позволили, в частности, показать, что атомные эксперименты на Cs и Tl согласуются с предсказаниями стандартной модели. Тем самым было опровергнуто утверждение [14] о том, что эксперимент на Cs отличается от предсказания стандартной модели на 2.5 стандартных отклонения. Отметим, что для объяснения этих результатов предлагались модели со вторым Z -бозоном [15, 16]. Ряд других гипотез обсуждался также в работах [17, 18].

Структура данной работы такова. Глава 1 дает краткий обзор современной атомной теории. В главе 2 подробно описывается предлагаемый здесь метод, а в главе 3 этот метод применяется для расчетов атомных спектров и других наблюдаемых. К последним относятся постоянные СТС, $E1$ -амплитуды и поляризуемости. Наконец, глава 4 посвящена описанию расчетов эффектов несохранения четности. Для атомов Yb и Fr рассчитаны P -нечетные амплитуды, которые зависят от анапольного момента ядра, а для Cs и Tl — амплитуды пропорциональные слабому заряду ядра. Для последних проводится сравнение атомных экспериментов с предсказаниями стандартной модели [19]. В конце этой главы приведены расчеты коэффициентов усиления ЭДМ электрона в молекулах BaF и YbF. Основные выводы работы сформулированы в Заключение.

Глава 1

Краткий обзор теоретических методов

В настоящее время имеется несколько методов расчета многоэлектронных атомов. Большинство из них использует для построения начального приближения метод Хартри-Фока (ХФ) или его релятивистское обобщение — метод Хартри-Фока-Дирака (ХФД). После этого уточненное приближение строится либо по теории возмущений, либо с использованием вариационных или других непertурбативных методов. Ниже мы перечислим некоторые наиболее часто используемые методы и кратко отметим их достоинства и недостатки. Более подробное изложение современной теории атома можно найти в монографиях [20–22].

1.1 Многоконфигурационный метод Хартри-Фока

Метод многоконфигурационного ХФ (МКХФ) является наиболее прямым обобщением метода ХФ на случай многих конфигураций. Волновая функция записывается в виде суммы детерминантов

$$\Psi = \sum_n C_n \Phi_n, \quad \Phi_n = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\phi_{n_1}, \dots, \phi_{n_N}\}, \quad (1.1)$$

и решение ищется итерационно. Сначала коэффициенты C_n фиксируются, и решаются уравнения ХФ для орбиталей ϕ_{n_i} . После этого решается матричное уравнение для коэффициентов C_n . Процедура повторяется до достижения сходимости. Метод МКХФ (или МКХФД) можно применить практически к любому атому, что является его основным достоинством. Разумеется, точность результатов существенно зависит как от общего числа электронов в атоме N , так и от числа валентных электронов N_v (т.е. от числа электронов на незаполненных оболочках). Число конфигураций, которое необходимо учесть для

достижения заданной точности расчета, зависит экспоненциально от параметров N и N_v . Поэтому достаточно хорошие результаты получаются только для не слишком больших значений этих параметров. Наиболее активно метод МКХФД используется группой Фрезе-Фишер (см., например, [23–25]).

1.2 Метод наложения конфигураций

Метод наложения конфигураций (НК) можно рассматривать как упрощенный вариант метода МКХФ, где волновая функция записывается также в виде (1.1), но варьируются только коэффициенты C_n , а орбитали ϕ_{n_i} выбираются из некоторого базисного набора. Последний может быть построен либо методом ХФ, либо любым другим методом. В принципе, по крайней мере в нерелятивистском случае, базисный набор может быть произвольным. Простой и эффективный способ построения базисов для метода НК предложен в работах [26, 27]. В настоящее время широко используются базисы, построенные на основе B -сплайнов [28].

И НК, и МКХФ являются вариационными методами. В релятивистском случае это создает определенные трудности. Из-за того, что спектр уравнения Дирака не ограничен снизу, функционал энергии не имеет минимума, и возможен вариационный коллапс в позитронные состояния. По этой причине в релятивистских расчетах нельзя использовать произвольные базисные функции. Для того, чтобы избежать коллапса, чаще всего используют метод кинетического баланса, в котором малые компоненты дираковских биспиноров не раскладываются по базисным функциям, а вычисляются из больших компонент с помощью уравнения Дирака. При этом часто пренебрегают потенциальной энергией, что и определило название этого метода.

В другом подходе базисные функции используются для представления и больших, и малых компонент дираковских биспиноров. Тогда, при диагонализации оператора Дирака-Фока получается набор орбиталей, который включает и электронные и позитронные состояния. Полученный набор используется для построения проектора Λ_+ на положительно-частотные (электронные) состояния. При этом надо соблюдать осторожность, поскольку из-за конечности базисного набора,

между электронной и позитронной частями спектра могут появляться нефизические состояния, которые не следует включать в проектор Λ_+ .

При одном и том же наборе конфигураций метод МКХФ даст существенно лучшее приближение к волновой функции атома, чем метод НК. Однако, объем вычислений для МКХФ несравненно больше. Поэтому метод НК позволяет учитывать значительно большее число конфигураций. В результате, возможности обоих методов оказываются сопоставимыми. При этом, метод НК технически значительно проще и прозрачнее.

Отметим, что наиболее распространенные компьютерные пакеты, такие как [24], позволяют сочетать оба метода: сначала на небольшом наборе конфигураций решаются уравнения МКХД, и строится базис орбиталей, после чего набор конфигураций увеличивается, и решается матричное уравнение для $\{C_n\}$. Описанный выше подход используется многими группами [24, 29, 30].

1.3 Многочастичная теория возмущений

Основной проблемой при использовании многочастичной теории возмущений (МТВ) для нейтральных атомов является отсутствие “хорошего” малого параметра. Действительно, межэлектронное взаимодействие

$$V_{e,e} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{i,j}} \quad (1.2)$$

не является малым по сравнению с взаимодействием с ядром

$$V_Z = - \sum_i \frac{Z}{r_i}. \quad (1.3)$$

Дело в том, что потенциал (1.3) экранируется внутренними оболочками, и валентные электроны находятся в потенциале $V'_Z \approx Z_{\text{eff}}/r$, где $Z_{\text{eff}} \sim 1$. В случае использования Хартри-Фоковского начального приближения возмущением является не (1.2), а *остаточное взаимодействие*

$$V'_{e,e} = V_{e,e} - V_{\text{HF}}. \quad (1.4)$$

К сожалению, и это взаимодействие в общем случае не мало для нейтральных атомов.

Наиболее благоприятным для МТВ является случай одного валентного электрона. При этом матричные элементы оператора $V'_{e,e}$ между единственным валентным электроном и остовными электронами оказываются мал, что и оправдывает применение МТВ. Однако, в высших порядках приходится учитывать взаимодействие между электронами в виртуальных состояниях, для которых оператор $V'_{e,e}$ может быть велик. В результате, сходимость ряда МТВ оказывается плохой. Тем не менее, метод получил широкое распространение и часто дает хорошие результаты, в особенности для положительных ионов [31–33].

При обобщении метода МТВ на случай нескольких валентных электронов часто используется аналог квазивыврожденной теории возмущений. Для этого выбирается модельное пространство небольшой размерности в котором строится секулярный оператор и решается секулярное уравнение. В рамках стандартной техники [20], основанной на теории возмущений Рэлея-Шредингера, оказывается невозможным увеличение модельного пространства, т.к. при этом возникают малые знаменатели. Это существенно ограничивает точность метода, поскольку не позволяет достаточно хорошо учесть сильные корреляции между валентными электронами нейтрального атома. Напротив, для положительных ионов оператор $V'_{e,e}$ мал, и теория возмущений хорошо сходится [32–34].

1.4 Частичный учет всех порядков МТВ

Медленная сходимость ряда теории возмущений для нейтральных атомов заставляет искать методы, *частично* учитывающие все порядки теории возмущений. Примером такого метода может служить и описанный выше метод НК, где взаимодействие электронов на ограниченном наборе конфигураций учитывается во всех порядках.

Другой подход заключается в том, что суммируются некоторые цепочки диаграмм. Например, вместо хартри-фоковских базисных функций можно использовать бракнеровские функции, что эквивалентно суммированию цепочек диаграмм типа *собственной энергии* [35–38]. Не менее часто используется *приближение случайной фазы* [21, 39] и вставка *поляризационного оператора* в кулоновское взаимодействие электронов при расчете поправок МТВ [36, 37].

Учет перечисленных выше поправок позволяет существенно улучшить расчеты в низших порядках МТВ и часто дает очень хорошую точность [36, 37, 40]. Иногда, частичный учет высших порядков МТВ позволяет проводить расчеты систем с очень сильными корреляционными эффектами, таких, как отрицательные ионы [38, 41]. Однако, остается не доказанным, почему именно эти поправки высших порядков являются наиболее существенными. Это обстоятельство сказывается на надежности получаемых результатов и ограничивает область применимости таких методов.

В случаях, когда из-за большой величины корреляционных поправок МТВ плохо работает, оказываются полезными такие непertурбативные методы, как *метод связанных кластеров* (СК) [42, 43] или *метод одно- и двукратных возбуждений* (ОДВ) [44]. В обоих случаях волновая функция атома строится в виде:

$$\Psi = A\Psi_0, \quad (1.5)$$

где Ψ_0 описывает начальное приближение, а оператор A выбирается определенным образом и содержит свободные параметры для которых получаются уравнения, исходя из вариационного принципа или из уравнения Шредингера для Ψ .

В методе СК оператор A выбирается в виде:

$$A = \exp(T), \quad (1.6)$$

где T — полином из операторов рождения и уничтожения, а в методе ОДВ оператор A содержит все возможные однократные и двукратные возбуждения для некоторого базисного набора.

Метод СК получил широкое распространение во многих областях теоретической физики и в последнее время часто используется в атомных и молекулярных расчетах [45–47]. Он оказался весьма эффективен для невырожденного основного состояния многоэлектронных систем. Метод ОДВ также достаточно хорошо работает для невырожденного состояния, например, для одного электрона поверх заполненных оболочек [32]. Существенным ограничением, однако, является отсутствие тройных корреляций. К сожалению, их полный учет приводит к слишком громоздким уравнениям. Для одного валентного электрона удается частично учесть тройные возбуждения. В этом случае метод полностью учитывает первые три порядка МТВ [48]. В принципе, волновая

функция начального приближения Ψ_0 в (1.5) может быть построена методом МКХФ [49]. Тогда методы СК и ОДВ можно применить и для возбужденных состояний.

Общим недостатком всех перечисленных выше методов, частично учитывающих высшие порядки МТВ, является отсутствие четкого обоснования выбора тех или иных эффектов высших порядков. Поэтому, с одной стороны, продолжает оставаться актуальным последовательный (порядок за порядком) учет высших порядков МТВ [50]. С другой стороны, необходимо продолжить разработку методов, в которых отбор эффектов высших порядков происходит на основе четких физических критериев. Одному из таких методов посвящена следующая глава.

Глава 2

P, Q -разложение и эффективные операторы

Как отмечалось выше, наиболее сильные корреляции имеют место между валентными электронами. Это связано с тем, что последние обычно находятся в одной пространственной области, а их взаимодействие с ядром сильно экранируется внутренними оболочками. Поэтому, этот тип корреляций надо учитывать непertурбативными методами. Корреляции же валентных электронов с остовными (т.е. принадлежащими заполненным внутренним оболочкам) и остовных электронов между собой лучше всего учитывать по теории возмущений. Действительно, с одной стороны, эти два типа корреляций достаточно слабы, чтобы теория возмущений хорошо сходилась. С другой стороны, для большинства атомов число остовных электронов настолько велико, что непertурбативные методы для них не пригодны.

Таким образом, необходим метод, сочетающий непertурбативное рассмотрение валентных электронов с теоретико-возмущенческим учетом валентно-остовных и остовно-остовных корреляций. Сразу отметим, что подпространство, отвечающее валентным электронам, является бесконечномерным, а спектр гамильтониана в нем не ограничен сверху.¹ Поэтому в таком подходе заведомо не применима квазивырожденная теория возмущений, где предполагается, что все уровни модельного подпространства имеют близкие энергии и отделены энергетической щелью от уровней дополнительного подпространства.

Назовем валентным подпространством P многоэлектронного гильбертова пространства подпространство соответствующее приближению замороженного остова. Тогда дополнительное подпространство Q включает *всевозможные* остовные возбуждения. Естественно, что проекции

¹Разумеется, при использовании конечного базиса размерность будет конечной.

волновых функций на подпространство Q будут малы для низколежащих атомных уровней, энергия которых много меньше, чем энергия возбуждения остова. Если нас интересуют именно эти уровни, то подпространство Q можно учитывать по теории возмущений. С другой стороны, конфигурационное взаимодействие в подпространстве P в общем случае не мало, и здесь мы будем пользоваться методом НК [51, 52].

Такое разложение гильбертова пространства зависит от определения остова. Во-первых, необходимо определить число остовных электронов N_{core} . Например, таллий можно рассматривать как одноэлектронный атом ($N_{\text{core}} = 80$), или как трехэлектронный атом ($N_{\text{core}} = 78$). Для сходимости МТВ необходимо, чтобы остовные и валентные электроны были разделены и в пространстве, и по энергиям. Для этого часто достаточно отнести к остову все подоболочки данной атомной оболочки. Во-вторых, необходимо определить орбитали остовных электронов. Поскольку мы собираемся использовать МТВ, эти орбитали должны быть собственными функциями какого-то одноэлектронного оператора:

$$h_0\phi_i = \varepsilon_i\phi_i. \quad (2.1)$$

Конкретный выбор оператора h_0 мы обсудим ниже.

В качестве базиса в многоэлектронном гильбертовом пространстве мы можем использовать слейтеровские детерминанты $|I\rangle$ из орбиталей ϕ_i . Легко определить, к какому из подпространств принадлежит каждый такой детерминант: если в нем имеются все первые N_{core} орбиталей, то он принадлежит подпространству P , а в противном случае — к Q .

Таким образом проектор на подпространство P имеет вид:

$$P = \sum_{I \in P} |I\rangle\langle I|, \quad (2.2)$$

а проектор на подпространство Q определяется из условия полноты:

$$P + Q = 1. \quad (2.3)$$

2.1 Эффективный гамильтониан

Подпространство P является бесконечномерным. Поэтому уравнение Шредингера в нем нельзя решить точно. Тем не менее, если число валентных электронов не превышает 3-х или 4-х, то метод НК позволяет получить очень хорошее приближение к точному решению. При этом для валентных электронов определяется конечное число разрешенных конфигураций, которым соответствует конечное модельное подпространство $P^{\text{CI}} \subset P$. Многоэлектронная волновая функция Φ ищется в виде линейной комбинации слэйтеровских детерминантов $|I\rangle$ из модельного подпространства:

$$\psi = \sum_{I \in P^{\text{CI}}} C_I |I\rangle. \quad (2.4)$$

Вариация коэффициентов C_I приводит к матричному уравнению:

$$\sum_{J \in P^{\text{CI}}} H_{IJ} C_J = E C_I, \quad (2.5)$$

что означает, что матрица $H_{I,J}$ может быть получена проектированием точного гамильтониана на модельное подпространство:

$$H^{\text{CI}} = P^{\text{CI}} H P^{\text{CI}}. \quad (2.6)$$

Мы предполагаем, что подпространство P^{CI} можно выбрать так, чтобы достигнуть желаемой точности для решения уравнения Шредингера в подпространстве P . Поэтому, в дальнейшем мы не будем различать P^{CI} и P .

Запишем явный вид оператора PHP . Поскольку в подпространстве P остов заморожен, то мы можем исключить остовные электроны, усреднив оператор PHP по однодетерминантной функции остова. После этого оператор PHP приобретает следующий вид:

$$PHP = E_{\text{core}} + \sum_{i > N_{\text{core}}} h_i^{\text{CI}} + \sum_{j > i > N_{\text{core}}} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.7)$$

где E_{core} включает кинетическую энергию электронов остова, их взаимодействие с ядром и между собой. Одноэлектронный оператор h^{CI} действует на валентные электроны и включает их кинетическую энергию, взаимодействие с ядром и с остовными электронами. Последний

член в (2.7) описывает взаимодействие валентных электронов между собой.²

Оператор (2.7) можно подставить в уравнение (2.5). В этом случае в детерминантах $|I\rangle$ и $|J\rangle$ достаточно оставить только валентные электроны. Полученное таким образом уравнение соответствует методу НК в приближении замороженного остова.

Используя P, Q -разложение нетрудно получить уравнение в P пространстве, которое *точно* соответствует исходному уравнению Шредингера. Для этого запишем полный гамильтониан H и полную волновую функцию в виде:

$$H = PHP + PHQ + QHP + QHQ, \quad (2.8)$$

$$\Psi = P\Psi + Q\Psi \equiv \Phi + \chi. \quad (2.9)$$

Уравнение Шредингера

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.10)$$

может быть переписано в виде системы уравнений для Φ и χ :

$$(PHP)\Phi + (PHQ)\chi = E\Phi \quad (2.11)$$

$$(QHQ)\chi + (QHP)\Phi = E\chi. \quad (2.12)$$

Можно теперь определить функцию Грина в подпространстве Q :

$$R_Q(E) = (E - QHQ)^{-1}, \quad (2.13)$$

и использовать уравнение (2.12), чтобы исключить χ :

$$\chi = R_Q(E) (QHP)\Phi. \quad (2.14)$$

Это дает уравнение шредингеровского типа в подпространстве P с эффективным гамильтонианом, зависящим от энергии:

$$(PHP + \Sigma(E))\Phi = E\Phi, \quad (2.15)$$

$$\Sigma(E) = (PHQ) R_Q(E) (QHP). \quad (2.16)$$

Из уравнения (2.15) видно, что роль эффективного гамильтониана в подпространстве P играет оператор $H_{\text{eff}} \equiv PHP + \Sigma$. Подставляя

²Оператор (2.7) записан в кулоновском приближении, но легко обобщается на случай брейтовского взаимодействия.

(2.14) в (2.9), мы так же получаем условие ортонормировки для решений уравнения (2.10) в виде условий на решения уравнения (2.15):

$$\langle \Phi_i | 1 + (PHQ) R_Q(E_i) R_Q(E_k) (QHP) | \Phi_k \rangle = \delta_{ik}. \quad (2.17)$$

Уравнения (2.15)—(2.17) и уравнение (2.14) *полностью эквивалентны* исходному уравнению (2.10). Поскольку операторы Σ и R_Q зависят от энергии, эти уравнения должны решаться итерационно. Если нас интересуют только несколько уровней с энергиями, близкими некоторому E_{av} , то можно вычислить оба оператора при энергии E_{av} . В этом приближении условие нормировки (2.17) упрощается:

$$\langle \Phi_i | 1 - \partial_E \Sigma(E) | \Phi_k \rangle_{E=E_{av}} = \delta_{ik}. \quad (2.18)$$

Для построения оператора Σ надо использовать МТВ, что подробно описано ниже. После этого уравнение (2.15) может быть решено с помощью стандартной процедуры НК. Если подпространство P включает только один валентный электрон, то оператор PHP соответствует оператору Хартри-Фока-Дирака в V^{N-1} приближении, а оператор Σ в низшем порядке МТВ сводится к одноэлектронному оператору собственной энергии $\sigma(\varepsilon)$. В этом случае (2.15) и (2.18) определяют бракнеровские орбитали. Таким образом, Σ является прямым обобщением оператора собственной энергии на многоэлектронный случай.

2.2 Другие эффективные операторы

Посмотрим теперь, как можно использовать волновую функцию в подпространстве P для вычисления среднего значения наблюдаемой, которой соответствует оператор A :

$$a = \langle \Psi | A | \Psi \rangle. \quad (2.19)$$

Определим эффективный оператор A_{eff} так, что

$$a = \langle \Phi | A_{\text{eff}} | \Phi \rangle. \quad (2.20)$$

Используя уравнения (2.9) и (2.14), получаем для оператора A_{eff} следующее выражение [53]

$$\begin{aligned} A_{\text{eff}} = & PAP + PHQ R_Q(E) QAP + PAQ R_Q(E) QHP \\ & + PHQ R_Q(E) AR_Q(E) QHP. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Уравнения (2.15) и (2.21) можно использовать для нахождения операторов Σ и A_{eff} по теории возмущений.

2.3 Выбор начального приближения

В этом разделе мы получим теоретико-возмущенческое разложение выражения (2.16). Вид этого разложения зависит от выбора оператора h_0 (2.1), который определяет начальное приближение. Простейший вид это разложение приобретает для $V^{N_{\text{core}}}$ -приближения, когда h_0 является оператором Дирака-Фока остова. Однако, в случае более чем одного валентного электрона, это приближение может оказаться слишком грубым, поскольку оно соответствует не нейтральному атому, а иону с зарядом $Z - N_{\text{core}} + 1$. Более хорошее начальное приближение получится, если все или часть валентных электронов будут включены в самосогласованное поле.

Качество начального приближения существенно влияет на точность результатов, поэтому желательно иметь максимальную свободу его выбора. В частности, бывает выгодно включать в начальное приближение и частично заполненные оболочки.

Будем считать, что начальное приближение включает самосогласованное поле N_{DF} электронов, где $N_{\text{core}} \leq N_{\text{DF}} \leq N$. Тогда оператор h_0 в (2.1) соответствует оператору Дирака-Фока:

$$h_0 \equiv h_{\text{DF}} = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + (\beta - 1)mc^2 - \frac{Z}{r} + V^{N_{\text{DF}}}, \quad (2.22)$$

где $\boldsymbol{\alpha}$ и β — матрицы Дирака, c — скорость света, а Z — заряд ядра. Выпишем явный вид оператора $V^{N_{\text{DF}}}$, считая, что электроны частично заполненных оболочек равномерно распределены по всем спин-орбиталям оболочки. Это соответствует приближению Дирака-Фока для поля усредненного по конфигурации [54]. Такое приближение наиболее естественно для метода НК, если мы интересуемся не одним, а несколькими атомными уровнями. В этом случае числа заполнения орбиталей $\phi_{n,l,j,m}$ не зависят от m :

$$q_{n,l,j,m} = q_{n,l,j}, \quad (2.23)$$

и электронная матрица плотности может быть записана в виде:

$$\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \equiv \rho(r', \omega', r, \omega)$$

$$= \sum_{n,l,j} q_{n,l,j} \phi_{n,l,j}(\mathbf{r}') \phi_{n,l,j}(\mathbf{r}) \sum_{m',m} \Omega_{j,m'}^{l*}(\omega') \Omega_{j,m}^l(\omega). \quad (2.24)$$

Здесь ω и ω' соответствуют угловым частям радиус-векторов \mathbf{r} и \mathbf{r}' , $\Omega_{j,m}^l(\omega)$ — сферические спиноры [55], а числа заполнения $q_{n,l,j} \leq 1$.

Матрица плотности (2.24) задает потенциал $V^{N_{\text{DF}}}$:

$$V^{N_{\text{DF}}} \psi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \left[\frac{\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \frac{\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right], \quad (2.25)$$

где $\psi(\mathbf{r})$ — произвольная функция. Хорошо известно, что в случае, когда числа заполнения $q_{n,l,j} = 0, 1$, в выражении (2.25) происходит сокращение самодействия. В общем случае член, описывающий самодействие входит в (2.25) с весом $q_{n,l,j}$. В результате, при действии оператора $V^{N_{\text{DF}}}$ на частично заполненную орбиталь ϕ_{n_a, l_a, j_a} зарядовое состояние атома оказывается искаженным: соответствующий электрон чувствует поле $N_{\text{DF}} - q_{n,l,j}$ электронов. В этом случае надо в матрице плотности провести замену соответствующего числа заполнения:

$$q_{n_a, l_a, j_a} \rightarrow \tilde{q}_{n_a, l_a, j_a} = q_{n_a, l_a, j_a} - \frac{1 - q_{n_a, l_a, j_a}}{2j_a}. \quad (2.26)$$

После такой замены каждый электрон частично заполненной оболочки “чувствует” поле $N_{\text{DF}} - 1$ электронов.

Аналогично, можно использовать приближение среднего поля по нерелятивистской конфигурации. В этом случае $q_{n,l,j,m} = q_{n,l}$, и при действии оператора на орбиталь частично заполненной оболочки n_a, l_a надо провести замену:

$$q_{n_a, l_a} \rightarrow \tilde{q}_{n_a, l_a} = q_{n_a, l_a} - \frac{1 - q_{n_a, l_a, j_a}}{4l_a + 1}. \quad (2.27)$$

После того, как мы определили оператор h_0 (2.22), введем операторы рождения для орбиталей (2.1):

$$h_{\text{DF}} a_i^\dagger |0\rangle = \varepsilon_i a_i^\dagger |0\rangle, \quad (2.28)$$

где ε_i — хартри-фоковская энергия орбитали i . Соответствующий одноэлектронный оператор в многоэлектронном пространстве H_{DF} можно записать так:

$$H_{\text{DF}} = E_{\text{core}} - \sum_{m=1}^{N_{\text{core}}} \varepsilon_m b_m^\dagger b_m + \sum_{i > N_{\text{core}}} \varepsilon_i a_i^\dagger a_i \equiv E_{\text{core}} + \tilde{H}_{\text{DF}}, \quad (2.29)$$

где $b_m^\dagger = a_m$ и $b_m = a_m^\dagger$ — операторы рождения и уничтожения дырок в остова. Энергия остова E_{core} в (2.7) и (2.29) определяется матричным элементом точного гамильтониана H на остовной функции:

$$E_{\text{core}} = \langle \Psi_{\text{core}} | H | \Psi_{\text{core}} \rangle, \quad (2.30)$$

$$\Psi_{\text{core}} = a_1^\dagger a_2^\dagger \cdots a_{N_{\text{core}}}^\dagger | 0 \rangle. \quad (2.31)$$

Отметим, что хотя волновая функция остова включает N_{core} электронов, но строится из решений уравнений (2.28) с самосогласованным полем N_{DF} электронов. Таким образом, энергия (2.30) не соответствует энергии иона, имеющего N_{core} электронов.

Из уравнений (2.28), (2.30) и (2.31) следует, что

$$P H_{\text{DF}} Q = Q H_{\text{DF}} P = 0. \quad (2.32)$$

Это позволяет упростить выражения для оператора Σ :

$$\begin{aligned} \Sigma(E) &= P(H - H_{\text{DF}})Q R_Q(E) Q(H - H_{\text{DF}})P \\ &= (PV'Q) R_Q(E) (QV'P), \end{aligned} \quad (2.33)$$

где $V' \equiv V - V^{N_{\text{DF}}}$ — оператор остаточного взаимодействия.

Выражение (2.33) имеет обычный для МТВ вид. Теперь мы можем воспользоваться стандартным разложением оператора $R_Q(E)$, считая V' возмущением:

$$\begin{aligned} R_Q(E) &\equiv Q(E - H)^{-1}Q = Q(E - H_{\text{DF}})^{-1}Q \\ &+ Q(E - H_{\text{DF}})^{-1}QV'Q(E - H_{\text{DF}})^{-1}Q + \dots \end{aligned} \quad (2.34)$$

Описанный здесь подход, основанный на P, Q -разложении, близок к теории возмущений Бриллюэна-Вигнера [20]. При этом оператор Σ является самосопряженным и зависит от энергии. При использовании теории возмущений Рэлея-Шредингера оператор Σ не зависил бы от энергии и был бы не самосопряженным. Это связано с тем, что в теории возмущений Рэлея-Шредингера знаменатели для матричных элементов $\Sigma_{I,J}$ и $\Sigma_{J,I}$ — различаются. Более того, когда хотя бы один из индексов соответствует высоколежащему состоянию, эти знаменатели могут становиться малыми, тогда как в теории возмущений Бриллюэна-Вигнера малых знаменателей не возникает. Однако, последняя имеет неправильную асимптотику при $N_v \rightarrow \infty$. Ниже мы покажем, что в нашем подходе эта проблема решается переопределением оператора (2.29).

2.4 Диаграммная техника для оператора Σ

В этом разделе мы покажем, что для вычисления оператора Σ по формуле (2.33) можно пользоваться стандартной диаграммной техникой. Этот оператор действует в P пространстве, базисные функции которого можно представить в виде:

$$P : \quad a_{i_{N_v}}^\dagger \dots a_{i_1}^\dagger |\Psi_{\text{core}}\rangle, \quad (2.35)$$

где Ψ_{core} задается уравнением (2.31). Базисные функции подпространства Q отличаются тем, что они имеют хотя бы один оператор рождения дырки:

$$Q : \quad \begin{cases} b_{n_1}^\dagger a_{i_{N_v}}^\dagger \dots a_{i_1}^\dagger |\Psi_{\text{core}}\rangle, \\ b_{n_2}^\dagger b_{n_1}^\dagger a_{i_{N_v}}^\dagger \dots a_{i_1}^\dagger |\Psi_{\text{core}}\rangle, \\ \dots \dots \dots \end{cases} \quad (2.36)$$

Наша задача сводится к вычислению матричных элементов оператора Σ на функциях (2.35). При этом оператор (2.34) действует в подпространстве Q , т.е. на функциях типа (2.36). В соответствии с этим, функцию Грина нулевого приближения можно записать в виде:

$$\begin{aligned} R_Q^0(E) &\equiv (E - QH_{\text{DF}}Q)^{-1} \\ &= Q(E_v - \sum \varepsilon_i a_i^\dagger a_i + \sum \varepsilon_n b_n^\dagger b_n)^{-1} Q, \end{aligned} \quad (2.37)$$

где $E_v = E - E_{\text{core}}$ — валентная энергия.

Оператор остаточного взаимодействия V' тоже можно записать в представлении вторичного квантования. В частности, входящий в (2.33) блок, имеет вид:

$$\begin{aligned} QV'P &= \sum V'_{n_4, i_3, i_1, i_2} b_{n_4}^\dagger a_{i_3}^\dagger a_{i_2} a_{i_1} + \sum V'_{i_4, n_3, i_1, i_2} a_{i_4}^\dagger b_{n_3}^\dagger a_{i_2} a_{i_1} \\ &+ \sum V'_{n_4, n_3, i_1, i_2} b_{n_4}^\dagger b_{n_3}^\dagger a_{i_2} a_{i_1}. \end{aligned} \quad (2.38)$$

Представление вторичного квантования позволяет для каждого матричного элемента оператора Σ применить стандартную диаграммную технику, основанную на теореме Вика (см., например, [20]). Эта техника позволяет автоматически учитывать принцип Паули. При этом несущественно, что в методе наложения конфигураций числа заполнения базисных орбиталей могут быть дробными. Также справедлива и теорема о связанных диаграммах, которая утверждает, что не надо

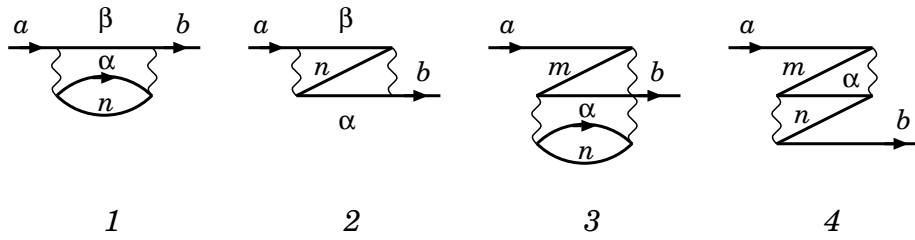


Рис. 2.1: Голдстоуновские диаграммы второго порядка для собственной энергии валентных электронов.

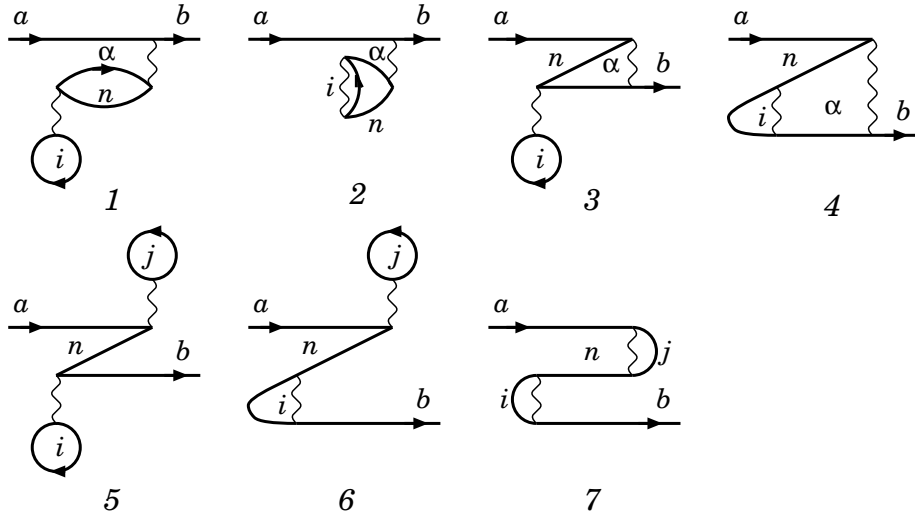


Рис. 2.2: Вычитательные диаграммы второго порядка для собственной энергии.

учитывать чисто остовные блоки, не связанные с другими частями диаграммы ни одной линией (остовный блок представляет собой диаграмму без внешних линий).

Как видно из (2.33) разложение МТВ для оператора Σ начинается со второго порядка. Приведем полный набор связанных диаграмм этого порядка [52], начиная с диаграмм, имеющих одну внешнюю линию (см. Рис. 2.1, 2.2). Четыре диаграммы Рис. 2.1 имеют стандартный вид и описывают собственно-энергетическую поправку к энергии валентного электрона [35]. Диаграммы Рис. 2.2 относятся к этому же типу, но в

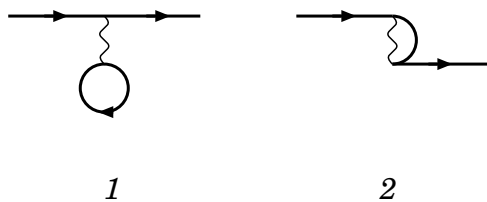


Рис. 2.3: Диаграммы первого порядка для взаимодействия валентных электронов с остовом.

случае одного валентного электрона обычно отсутствуют.

Объясняется это так. Разложение МТВ идет по оператору $V' = V - V^{N_{\text{DF}}}$, где $V^{N_{\text{DF}}}$ оператор самосогласованного поля для N_{DF} электронов. Графически его матричные элементы представляются диаграммами Рис. 2.3, где внутренним линиям соответствует суммирование по оболочкам $1 \dots N_{\text{DF}}$. Оператор V описывает взаимодействия валентных электронов между собой и с остовом. Последнее тоже описывается диаграммами типа Рис. 2.3, но суммирование идет только по остовным орбиталям. Если $N_{\text{core}} = N_{\text{DF}}$, то происходит сокращение таких вкладов от V и от $V^{N_{\text{DF}}}$, и диаграммы Рис. 2.2 — зануляются. Если же $N_{\text{core}} < N_{\text{DF}}$, то такие блоки не пропадают, но суммирование соответствующее внутренним линиям происходит только по орбиталям $N_{\text{core}} + 1 \dots N_{\text{DF}}$. В случае, если оператор Дирака-Фока включает частично заполненные оболочки, то при суммировании необходимо учитывать числа заполнения $q_{n,l,j}$. Мы будем называть диаграммы такого типа вычитательными. Явный вид выражений, соответствующих всем приводимым здесь диаграммам, дан в приложении А.1.

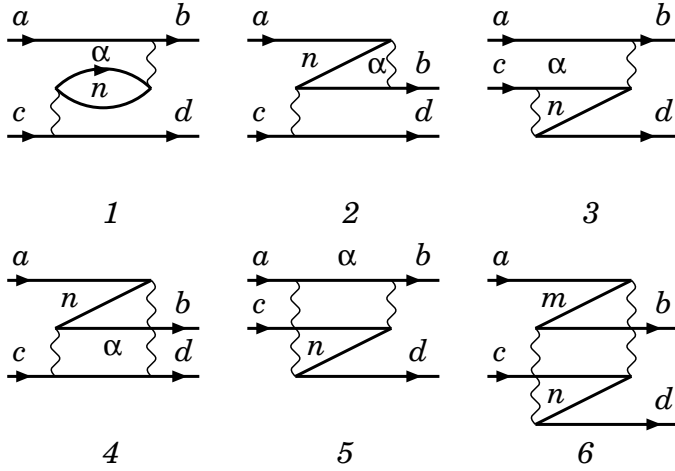


Рис. 2.4: Диаграммы второго порядка для экранировки взаимодействия валентных электронов. Для атомов с одним валентным электроном таких диаграмм нет.

Диаграммы с двумя внешними линиями Рис. 2.4 описывают поправки к кулоновскому взаимодействию валентных электронов между собой. Обычно эти поправки ослабляют взаимодействие, что можно отнести за счет поляризации остова в поле валентных электронов. Поэтому мы будем называть эти диаграммы экранировочными. К этим диаграммам также имеются вычитательные поправки Рис. 2.5.

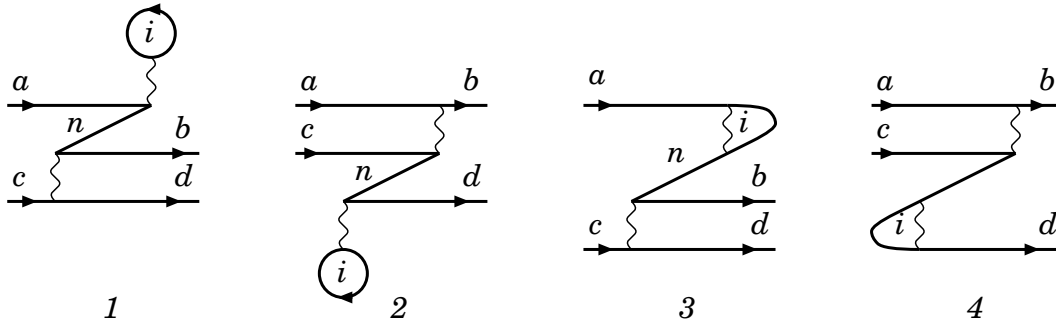


Рис. 2.5: Вычитательные диаграммы второго порядка для экранировки.

Как показано в приложении А.1, все экранировочные диаграммы имеют ту же зависимость от проекций m_i угловых моментов j_i , что и двухэлектронный кулоновский матричный элемент. Это позволяет записать их как поправки к кулоновскому радиальному интегралу. При этом, однако, следует иметь в виду следующие особенности “боксовых” диаграмм Рис. 2.4.4 — 2.4.6:

- Симметрия этих диаграмм по отношению к перестановке внешних линий ниже, чем у остальных диаграмм и у кулоновского интеграла. В частности, замена “начала” на “конец” в одной из двух линий изменяет диаграмму.
- Для этих диаграмм нет связи между четностью и мультипольностью перехода. Например, переход $s_{1/2}-p_{1/2}$ может идти и как монопольный, и как дипольный. Действительно, четность перехода определяется алгебраической суммой мультипольностей двух кулоновских линий, а полная мультипольность диаграммы определяется их тензорной суммой.

Эти свойства “боксовых” диаграмм увеличивают число независимых радиальных интегралов примерно в 4 раза, что существенно осложняет расчеты. В большинстве случаев диаграммы “боксового” типа малы по сравнению с диаграммами Рис 2.4.1 — 2.4.3. Поэтому, можно ограничиться их учетом только для ведущих конфигураций. Это сократит время счета диаграмм и позволит хранить их в том же виде, что и кулоновские интегралы. Но для прецизионных расчетов может быть необходимо учитывать все диаграммы.

На Рис. 2.6 показана единственная трехчастичная диаграмма второго порядка, которая описывает эффективное трехчастичное взаимодействие валентных электронов через остов. Она имеет только од-

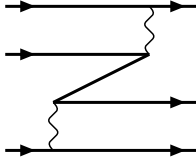


Рис. 2.6: Эффективное трех-частичное взаимодействие валентных электронов.

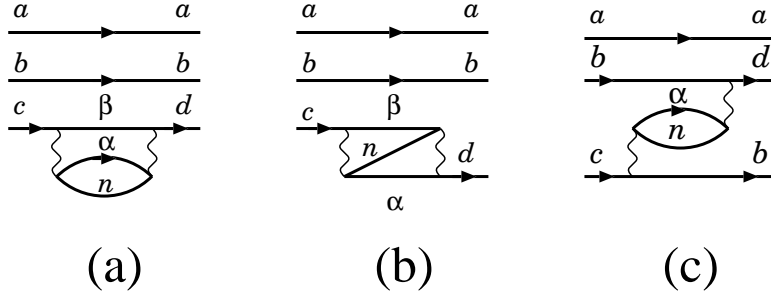


Рис. 2.7: Примеры несвязных диаграмм для трех валентных электронов.

но внутреннее суммирование и гораздо проще одно- и двухчастичных диаграмм, обсуждавшихся выше. С другой стороны, число таких диаграмм, отличающихся индексами валентных электронов $\sim N_v^3$, и может быть очень велико. Решение уравнений метода НК для трехчастичного гамильтониана с большим числом конфигураций становится практически невозможным. К счастью, при разумном выборе острова эти диаграммы малы, что обусловлено малостью интегралов перекрывания между островными и валентными орбиталями. Поэтому, для небольшого числа валентных электронов можно ограничиться учетом трехчастичных диаграмм только для ведущих конфигураций или даже полностью пренебречь ими. Но следует иметь в виду, что роль трехчастичных диаграмм растет с числом валентных электронов. Это обстоятельство является одной из причин, по которым обсуждаемый здесь метод становится неэффективным для $N_v > 4, 5$.

Приведенные выше диаграммы исчерпывают второй порядок теории возмущений для оператора Σ . Используя явный вид соответствующих выражений из Приложения А.1, можно вычислить любой матричный элемент оператора Σ . В общем случае, каждому такому матричному элементу соответствует несвязная диаграмма, типа изображенной на Рис. 2.7.а. Используя представление функции Грина (2.37), легко видеть, что этой диаграмме соответствует знаменатель

$$E_{\text{val}} - \varepsilon_a - \varepsilon_b + \varepsilon_n - \varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta. \quad (2.39)$$

Сравнивая этот знаменатель со знаменателем для связной части этой диаграммы, мы видим, что они отличаются заменой $\varepsilon_c \leftrightarrow E_{\text{val}} - \varepsilon_a - \varepsilon_b$. Иными словами, энергия, при которой берется связная диаграмма, зависит от конкретного многоэлектронного матричного элемента, в который она входит. Практически не реально пересчитывать связные диаграммы для каждого матричного элемента заново. Поэтому, ниже мы рассмотрим зависимость диаграмм от энергии и обсудим способы учета этой зависимости.

2.5 Зависимость эффективного гамильтониана от энергии и переопределение начального приближения

2.5.1 Зависимость связных диаграмм от энергии

В качестве примера будем по-прежнему иметь в виду диаграмму Рис. 2.7.а. С точностью до угловых множителей ее связной части соответствует выражение:

$$S(\varepsilon) = \sum_{n \leq N_{\text{core}}} \sum_{\alpha, \beta > N_{\text{core}}} \frac{R_{c,n,\beta,\alpha} R_{d,n,\beta,\alpha}}{\varepsilon + \varepsilon_n - \varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta}, \quad (2.40)$$

где $\varepsilon = E_{\text{val}} - \varepsilon_a - \varepsilon_b$. Поскольку $\varepsilon_n \leq \varepsilon_{N_{\text{core}}}$, а $\varepsilon_{\alpha,\beta} \geq \varepsilon_{N_{\text{core}}} + \Delta_{\text{core}}$, где Δ_{core} — минимальная энергия возбуждения остова, то все полюса выражения (2.40) лежат в области

$$\varepsilon \geq \varepsilon_{N_{\text{core}}+1} + \Delta_{\text{core}}. \quad (2.41)$$

Подставляя сюда $\varepsilon = E_{\text{val}} - \varepsilon_a - \varepsilon_b$ и учитывая, что $\varepsilon_a, \varepsilon_b \geq \varepsilon_{N_{\text{core}}+1}$, получаем, что мы попадаем в область полюсов при условии:

$$E_{\text{val}} \geq 3\varepsilon_{N_{\text{core}}+1} + \Delta_{\text{core}} \approx E_{\text{val}}^{\text{GS}} + \Delta_{\text{core}}, \quad (2.42)$$

где $E_{\text{val}}^{\text{GS}}$ — энергия основного состояния.

Таким образом, если мы интересуемся частью спектра, лежащей ниже порога возбуждения остова, то мы не попадаем в область полюсов связных диаграмм. Это утверждение верно для всех несвязных диаграмм. Более того, чем больше энергия электронов "свидетелей" (на Рис. 2.7.а это электроны a и b), тем меньшая энергия приходится на связную часть, и тем дальше от полюсов мы оказываемся.

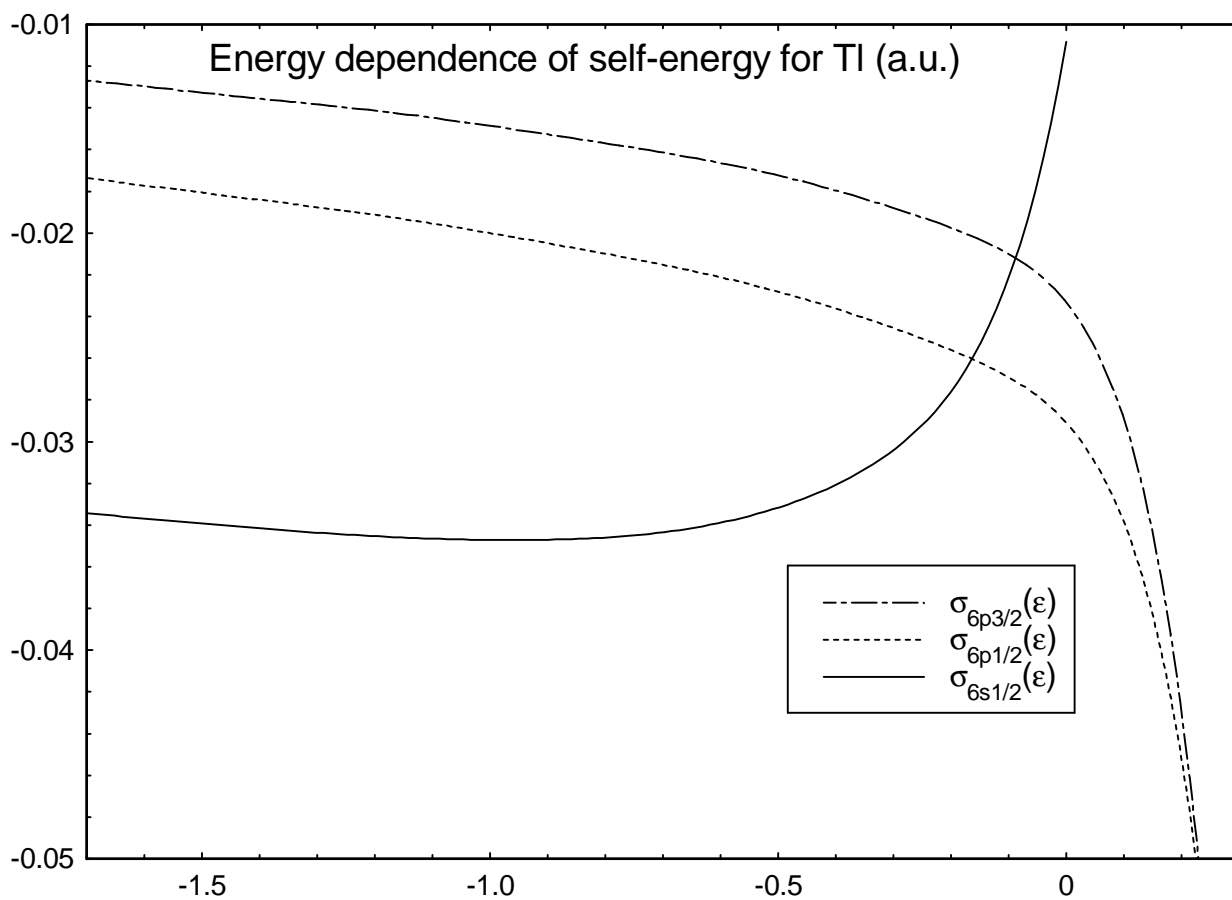


Рис. 2.8: Зависимость от энергии средних значений оператора собственной энергии для $6s_{1/2}$, $6p_{1/2}$ и $6p_{3/2}$ орбиталей таллия в V^{N-1} приближении (a.e.).

Итак, нам требуется знать связные диаграммы в области энергий $\varepsilon < \varepsilon_{\max}$, где ε_{\max} лежит ниже всех полюсов. Типичное поведение диаграмм в этой области дает Рис. 2.8. Из уравнения (2.40) следует, что при $\varepsilon \rightarrow -\infty$, $S \rightarrow C/\varepsilon$. Гладкость функции S и известная асимптотика позволяет достаточно уверенно экстраполировать эту функцию в область отрицательных энергий. Для этого достаточно вычислить S вместе с несколькими производными при некоторой энергии $\varepsilon_0 \lesssim \varepsilon_{\max}$. Отметим, что ε_0 надо выбирать вблизи ε_{\max} , так как экстраполяция в сторону полюсов гораздо менее надежна.

Если ограничиться только первой производной, то можно, например, использовать следующее экстраполяционное выражение:

$$S(\varepsilon) = \frac{S(\varepsilon_0)}{1 - \frac{\partial_\varepsilon S(\varepsilon_0)}{S(\varepsilon_0)}(\varepsilon - \varepsilon_0)}, \quad (2.43)$$

которое предполагает, что $\frac{\partial_\varepsilon S(\varepsilon_0)}{S(\varepsilon_0)} > 0$. Последнее всегда выполняется при не слишком большом ε_0 . Если $\partial_\varepsilon S(\varepsilon_0)$ меняет знак, как в случае, показанном на Рис. 2.8, то диаграмма слабо зависит от энергии, и ее в первом приближении можно считать константой.

Подчеркнем три важных обстоятельства:

1. Вычисление производных диаграмм практически не требует дополнительных затрат, так как дифференцирование приводит просто к возведению в степень знаменателей (2.40).
2. Согласно (2.18) первые производные диаграмм нужны также для вычисления нормировки многоэлектронной волновой функции.
3. Максимальная энергия для каждой связной диаграммы соответствует нижней конфигурации, в которой она появляется. Такая конфигурация обычно дает основной вклад в низколежащие атомные состояния. Поэтому, если вычислять диаграммы при максимальной энергии, то экстраполяция будет применяться только для примесных конфигураций, имеющих малый вес.

2.5.2 Предел большого числа валентных электронов

Как мы видели выше, оператор Σ , входящий в эффективный гамильтониан для валентных электронов, зависит от энергии. Из-за этого

уравнения (2.15), (2.16) следует решать итерационно. В предыдущем разделе описан способ приближенного учета этой зависимости. На первом шаге можно пренебречь оператором Σ и решить обычные уравнения метода НК. После этого вычислить $\Sigma(E_{\text{CI}})$ и найти следующее приближение, и так далее до сходимости. Если энергия возбуждения остова велика, то Σ слабо зависит от E , и двух итераций может быть достаточно.

К сожалению, такой подход часто оказывается не слишком точным. Посмотрим, с чем это связано. Разложение МТВ для оператора Σ строится по остаточному взаимодействию

$$V' \equiv H - H_{\text{DF}}, \quad (2.44)$$

где H_{DF} определен в (2.29). В силу очень быстрого нарастания сложности расчетов МТВ мы реально ограничиваемся вторым порядком МТВ при расчете Σ . Качество этого приближения зависит от величины остаточного взаимодействия V' .

Из (2.29) следует, что $\langle \Psi_{\text{core}} | V' | \Psi_{\text{core}} \rangle = 0$. С другой стороны, среднее значение оператора V' на функциях (2.35), (2.36) быстро растет с числом валентных электронов N_v . Причина этого хорошо известна: сумма хартри-фоковских энергий $\sum \varepsilon_i$ дважды учитывает межэлектронное взаимодействие [21]. Такие суммы возникают всякий раз, когда вычисляется матричный элемент функции Грина (2.37).

Во втором порядке МТВ функция Грина действует на состояния с одной или двумя дырками. На таких состояниях матричный элемент $R_Q^0(E)$ будет включать разность двух сумм хартри-фоковских энергий. Каждая из них переоценивает межэлектронное взаимодействие, но дырочная сумма содержит не более двух членов, тогда как частичная сумма содержит на N_v членов больше и растет с N_v . Поэтому оператор (2.37) не может служить хорошим приближением для функции Грина при больших N_v . Заметим, что функция Грина (2.37) соответствует теории возмущений Бриллюэна-Вигнера, которая плохо работает для большого числа частиц (см., например, [56], гл. IV).

Переопределим одночастичный оператор, используемый для начального приближения, следующим образом [57]:

$$H_0^\delta = H_{\text{DF}} + \delta. \quad (2.45)$$

Сдвиг δ может быть выбран, например, так, чтобы остаточное взаимодействие занулялось на основном состоянии Φ_G :

$$\langle \Phi_G | H - H_0^\delta | \Phi_G \rangle = 0, \quad \Rightarrow \quad \delta = \langle \Phi_G | V' | \Phi_G \rangle. \quad (2.46)$$

Замена оператора (2.29) на (2.45) ведет к переопределению оператора остаточного взаимодействия:

$$V' \quad \longrightarrow \quad V'^\delta = V' - \delta. \quad (2.47)$$

Такая операция не меняет вид выражения (2.33), куда входят недиагональные матричные элементы остаточного взаимодействия, но приводит к замене одночастичной функции Грина:

$$R_Q^0(E) \quad \longrightarrow \quad R_Q^0(E - \delta) = (E - \delta - QH_{DF}Q)^{-1}. \quad (2.48)$$

Таким образом, в низшем порядке МТВ, когда функция Грина в уравнении (2.33) заменяется на одночастичную, использование гамильтониана (2.45) вместо (2.29) эквивалентно замене $\Sigma(E) \longrightarrow \Sigma(E - \delta)$. Ниже мы этим воспользуемся, когда будем обсуждать зависимость теоретического спектра от выбора δ . Отметим, что если δ определять из условия (2.46), а для функции Φ_G использовать однодетерминантное приближение вида (2.35), то

$$E - \delta = E - E_G + E_G^{(0)}, \quad \text{где} \quad E_G^{(0)} = \langle \Phi_G | H_{DF} | \Phi_G \rangle. \quad (2.49)$$

Это означает, что для основного состояния, когда $E = E_G$, функция Грина (2.48) совпадает с функцией Грина в МТВ Рэлея-Шредингера, что позволяет рассчитывать на более быструю сходимость для большого числа частиц. При этом сохраняется основное преимущество теории возмущений Бриллюэна-Вигнера, которая позволяет строить эффективный оператор в подпространстве произвольной размерности, не накладывая условия квазивырожденности уровней гамильтониана H_{DF} .

Выше отмечалось, что оптимальный сдвиг δ должен быстро расти по абсолютной величине с ростом N_v , а из уравнений (2.37) и (2.46) следует, что он должен быть отрицательным. Ясно также, что для возбужденных состояний межэлектронное взаимодействие уменьшается, а, следовательно, должно уменьшаться и δ . Можно, по аналогии с (2.46) определить свой сдвиг для каждого состояния Φ_n :

$$\delta_n = \langle \Phi_n | V' | \Phi_n \rangle. \quad (2.50)$$

При таком определении сдвига происходит сближение энергий $E_n + \delta_n$ друг с другом и может оказаться, что для некоторого набора уровней E_n эффективный гамильтониан может вычисляться при одной и той же энергии.

2.5.3 Оптимальный выбор сдвига δ

Введение сдвига δ приводит к тому, что уравнение (2.15) приобретает следующий вид:

$$H_{\text{eff}}(E_n - \delta) \Phi_n = E_n \Phi_n. \quad (2.51)$$

Решая это уравнение с разными δ , мы получим $E_n(\delta)$. Сравнивая теоретический спектр с экспериментальным, можно выбрать оптимальную величину сдвига. Такое исследование было проведено в работе [57] для атомов Hg, Ba и Tl. Полученные оптимальные параметры δ можно сравнить со значениями, полученными по формуле (2.46) (мы пользуемся атомными единицами там, где противное не сказано явно):

Выбор δ	Hg	Ba	Tl
Оптимальный	-0.175	+0.2	-0.35
Формула (2.46)	-0.318	-0.2	-0.38

Видно, что для двухэлектронных атомов Ba и Hg формула (2.46) не работает, а для трехэлектронного Tl дает значение, близкое к оптимальному. При этом точность расчета таллия со сдвигом [57] и без него [51] отличается почти на порядок. Отметим, что в случае таллия оказалось оптимальным проводить расчет всех низколежащих состояний с эффективным гамильтонианом, вычисленным при фиксированной энергии $E = -1.64$. Это соответствует сдвигу основного состояния $6p_{1/2}$ на -0.43 , а наиболее высоколежащего из вычислявшихся состояний — $6d_{5/2}$ на -0.27 . Приведенное выше значение $\delta = -0.35$ соответствует усреднению этих крайних значений.

2.6 Диаграммная техника для одноэлектронных операторов

Нам остается рассмотреть диаграммную технику для построения эффективных операторов, которые были определены в разделе 2.2. Раз-

ложение МТВ в ряд по степеням V' для произвольного одноэлектронного оператора A_{eff} строится на основе выражения (2.21) и разложения (2.34). К сожалению, в большинстве случаев для нейтральных атомов этот ряд очень медленно сходится. Поэтому обычно вместо последовательной теории возмущений используют приближения, частично учитывающие все порядки по V' . Наиболее часто используется приближение случайной фазы (см., например, [39]). Посмотрим, как это приближение согласуется с формулой (2.21).

В правую часть уравнения (2.21) оператор A входит в комбинации с точной функцией Грина. Введем новый оператор \tilde{A} , потребовав, чтобы выполнялось следующее равенство [53]:

$$\begin{pmatrix} A_{PP} & A_{PQ}R_Q \\ R_Q A_{QP} & R_Q A_{QQ}R_Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{A}_{PP} & \tilde{A}_{PQ}R_Q^0 \\ R_Q^0 \tilde{A}_{QP} & R_Q^0 \tilde{A}_{QQ}R_Q^0 \end{pmatrix}, \quad (2.52)$$

где $A_{PP} \equiv PAP$ и т.д. Если удастся построить оператор \tilde{A} , то из него нетрудно получить и оператор A_{eff} , так как при подстановке \tilde{A} в уравнение (2.21) все точные функции Грина заменяются на хартри-фоковские. Уравнение (2.52) эквивалентно следующей системе операторных уравнений:

$$\tilde{A}_{PP} = A_{PP}, \quad (2.53)$$

$$\tilde{A}_{PQ} = A_{PQ} + \tilde{A}_{PQ}R_Q^0 V'_{QQ}, \quad \tilde{A}_{QP} = \tilde{A}_{PQ}^\dagger, \quad (2.54)$$

$$\begin{aligned} \tilde{A}_{QQ} &= A_{QQ} + \tilde{A}_{QQ}R_Q^0 V'_{QQ} + V'_{QQ}R_Q^0 \tilde{A}_{QQ} \\ &\quad - V'_{QQ}R_Q^0 \tilde{A}_{QQ}R_Q^0 V'_{QQ}. \end{aligned} \quad (2.55)$$

Уравнения приближения случайной фазы для основных электронов Рис. 2.9 похожи на уравнения (2.54), (2.55). Основное отличие оператора \tilde{A} от оператора приближения случайной фазы $A_{\text{гра}}$ заключается в том, что первый не является одночастичным. Кроме того приближение случайной фазы не включает и ряд одночастичных поправок, которые учитываются в (2.54), (2.55). Но наиболее существенные члены уравнений (2.54), (2.55) учитываются в операторе $A_{\text{гра}}$.

Из сказанного выше следует, что для эффективного оператора (2.21) можно написать следующее приближенное равенство:

$$A_{\text{eff}} \approx PAP + PV'R_Q^0(E) A_{\text{гра}}P + PA_{\text{гра}}R_Q^0(E) V'P. \quad (2.56)$$

В этом уравнении нет члена, аналогичного последнему члену уравнения (2.21). Он оказался частично включен в два предыдущих члена.

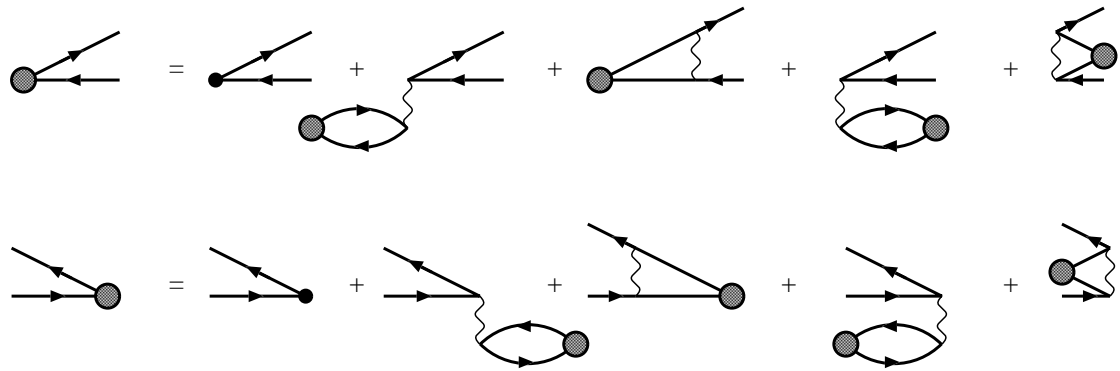


Рис. 2.9: Графическое представление уравнений метода случайной фазы для остова. Черный кружок соответствует затравочному матричному элементу одноэлектронного оператора A , а большой серый кружок соответствует аналогичному матричному элементу в приближении случайной фазы. Волнистой линией обозначено кулоновское взаимодействие.

Неучтенная его часть соответствует так называемому структурному излучению, которое обычно существенно меньше, чем поправки RPA [58], и будет рассмотрено отдельно.

Уравнение (2.56) также похоже на уравнение приближения случайной фазы для валентных электронов. Однако, кроме диаграмм, входящих в приближение случайной фазы Рис. 2.10.a, оно включает два дополнительных типа диаграмм (Рис. 2.10.b,c). Диаграммы Рис. 2.10.b можно назвать вычитательными по аналогии со сходными диаграммами для оператора Σ Рис. 2.2. Они возникают только в том случае, когда при решении уравнений метода случайной фазы используется оператор Хартри-Фока, который включает поле (некоторых) валентных электронов. Диаграммы Рис. 2.10.c соответствуют двухчастичным поправкам A_{tr} к эффективному оператору. Существует еще важный тип диаграмм Рис. 2.10.d, который не вошел в приближение (2.56). Эти диаграммы относятся к более высокому (третьему) порядку МТВ, но их вклад оказывается весьма существенным, а аналогичные диаграммы, где между вершиной A_{gra} и оставшейся частью диаграммы стоит частичная, а не дырочная линия, учитываются при подстановке (2.56) в (2.20).

Подчеркнем, что перечисленные диаграммы точно учитывают только первые два порядка МТВ. Общее число диаграмм третьего порядка МТВ очень велико, и их полный учет для многоконфигурационной валентной волновой функции крайне сложен. Поэтому следует выбрать

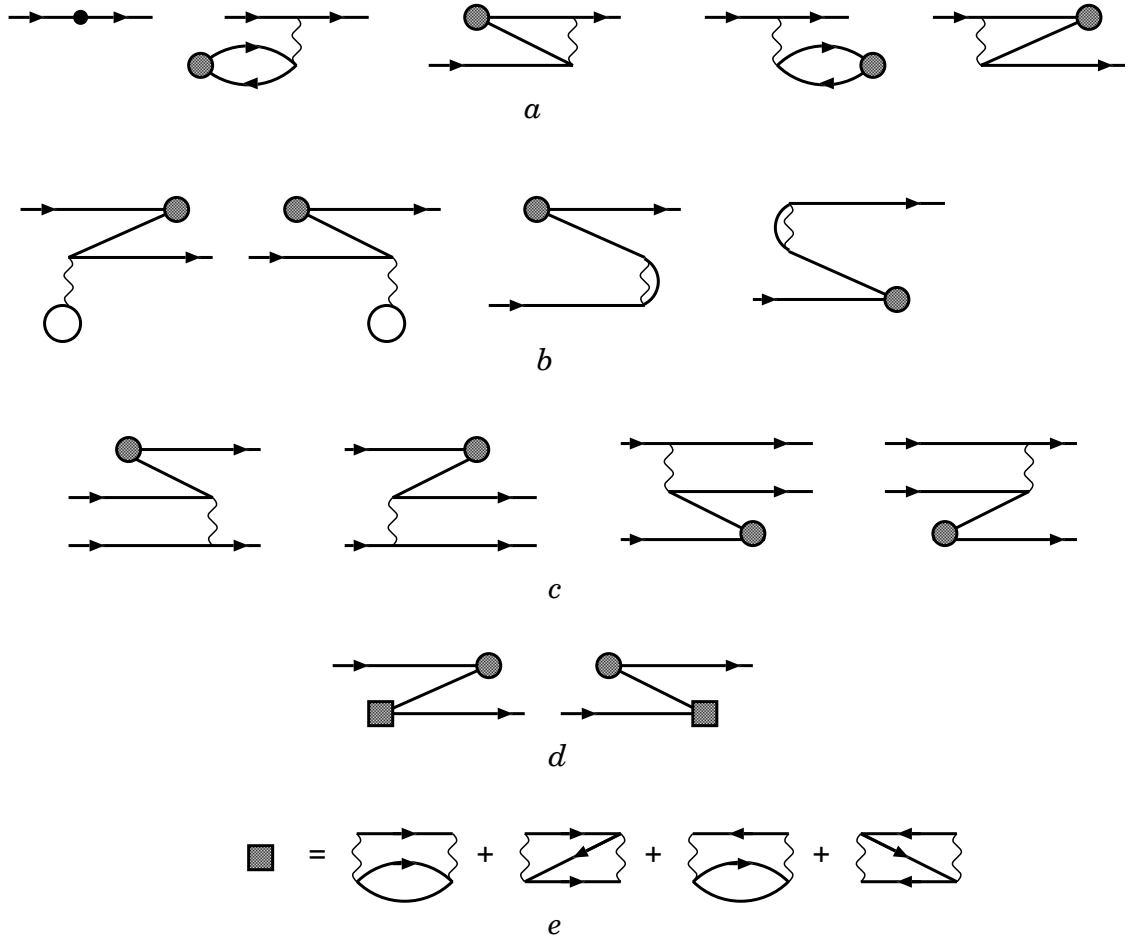


Рис. 2.10: Графическое представление эффективного оператора A_{eff} для валентных электронов: (а) приближение метода случайной фазы A_{rpa} ; (б) вычитательная поправка A_{sbt} ; (с) двухчастичная поправка A_{tp} ; (д) собственно-энергетическая поправка A_{σ} . Серый квадрат обозначает собственно-энергетический блок (е).

наиболее важные поправки третьего порядка. Наряду с уже учтенными членами третьего порядка имеется поправка типа структурного излучения A_{sr} , которая получается вставкой вершины A_{rpa} в собственно энергетические диаграммы второго порядка Рис. 2.1 всеми возможными способами. Важность этой поправки следует из того, что собственно энергетическая поправка доминирует во втором порядке.

Объединяя вместе все перечисленные выше поправки, мы приходим к следующему приближенному выражению для эффективного оператора:

$$A_{\text{eff}} \approx P(A_{\text{rpa}} + A_{\text{sbt}} + A_{\text{tp}} + A_{\sigma} + A_{\text{sr}})P, \quad (2.57)$$

где первые четыре члена в правой части соответствуют четырем типам диаграмм на Рис. 2.10.a – 2.10.d, а последний описывает структурное

излучение. Еще раз подчеркнем, что такое приближение точно учитывает только первые два порядка МТВ. В третьем порядке возникают поправки, не входящие в (2.57). С другой стороны, уравнение (2.57) учитывает ряд наиболее важных поправок высших порядков. Напомним, что оператор A_{eff} применяется к решению уравнения (2.15). Это означает, что возбуждения валентных электронов учтены во всех порядках, а это позволяет получить более высокую точность, чем та, которую обычно можно достичь в рамках МТВ.

Многое из того, что говорилось выше по поводу зависимости эффективного гамильтониана от энергии в разделе 2.5, применимо и к другим эффективным операторам. В настоящее время имеющиеся у нас пакеты программ не позволяют пересчитывать матричные элементы оператора $A_{\text{eff}}(E)$ с одной энергии на другую. Поэтому вычисление этих матричных элементов производится при энергиях, соответствующих доминирующей конфигурации. При этом можно использовать тот же сдвиг δ , что используется для эффективного гамильтониана.

2.7 Учет брейтовского взаимодействия в атомных расчетах

При проведении прецизионных расчетов тяжелых атомов и, особенно, ионов может оказаться необходимо выйти за рамки кулоновского приближения и учесть брейтовское взаимодействие между электронами. В этом разделе мы кратко обсудим, каким образом следует вставлять это взаимодействие в атомные расчеты. Дело в том, что точный учет брейтовского взаимодействия на всех стадиях расчета может потребовать слишком длительных вычислений. С другой стороны, учет брейтовского взаимодействия лишь в первом порядке теории возмущений дает неправильную величину поправки.

Оператор Брейта для взаимодействия между электронами 1 и 2 имеет вид:

$$V_B \equiv V_B^1 + V_B^2 = -\frac{\boldsymbol{\alpha}_1 \cdot \boldsymbol{\alpha}_2}{r_{12}} + \frac{1}{2} \left\{ \frac{\boldsymbol{\alpha}_1 \cdot \boldsymbol{\alpha}_2}{r_{12}} - \frac{(\mathbf{r}_{12} \cdot \boldsymbol{\alpha}_1)(\mathbf{r}_{12} \cdot \boldsymbol{\alpha}_2)}{r_{12}^3} \right\} \quad (2.58)$$

где $\boldsymbol{\alpha}_i$ — матрицы Дирака, а r_{12} — расстояние между электронами. Выражение (2.58) можно легко получить из общего выражения для

взаимодействия за счет обмена поперечным фотоном в кулоновской калибровке путем разложения в ряд по степеням частоты фотона (см., например, [22]). Оператор V_B^1 описывает магнитное взаимодействие, а оператор V_B^2 описывает запаздывание [30]. Известно, что в атомных расчетах магнитный член оператора Брейта доминирует [29, 59]. Кроме того он существенно проще полного оператора Брейта. Поэтому первое упрощение заключается в том, что запаздывающей частью оператора Брейта можно пренебречь.

Брейтовское взаимодействие в хатри-фоковском расчете. Как и прежде, нас будут интересовать низкоэнергетические свойства атома, и мы по-прежнему будем делить электроны на валентные и остовные. Соответственно, электронное взаимодействие распадается на две части: двухэлектронное взаимодействие валентных электронов между собой и одноэлектронный потенциал остова. Последний, как обычно, включает прямое и обменное взаимодействия. Приведем несколько простых соображений по поводу включения оператора Брейта в каждую из перечисленных частей.

1. Брейтовская поправка к взаимодействию валентных электронов между собой имеет порядок величины α^2 , где α — постоянная тонкой структуры. Такие малые поправки находятся за пределами точности современных расчетов тяжелых атомов.
2. Брейтовская поправка к прямому взаимодействию с остовом зануляется при условии, что остов включает только заполненные оболочки. Действительно, вершина брейтовского взаимодействия включает оператор α , который усредняется в нуль при суммировании по заполненной оболочке.
3. Брейтовская поправка к обменному взаимодействию не обращается в нуль и имеет порядок величины R^2 , где R — интеграл перекрывания верхней компоненты валентной функции с малой компонентой остовной функции. Наибольшая величина R соответствует самым глубоким остовным орбиталям, для которых малая компонента $\sim \alpha Z$. Таким образом основная брейтовская поправка — это поправка к обменному потенциалу остова.

4. Обменное взаимодействие между валентными и наиболее глубокими основными орбиталями сильно экранируется промежуточными оболочками. Поэтому брейтовское взаимодействие необходимо учитывать самосогласованно, т.е. разрешая релаксацию остова с учетом брейтовского потенциала [59]. В некоторых случаях учет релаксации остова уменьшает брейтовские поправки к энергии валентных электронов на порядок (см. [60] и раздел 4.3).
5. Запаздывающая часть брейтовского взаимодействия, как и брейтовское взаимодействие между валентными электронами, имеет порядок α^2 , и их учет необходим *только* в расчетах последовательно учитывающих и другие КЭД эффекты того же порядка.

Итак, наиболее существенная брейтовская поправка соответствует учету магнитной части брейтовского взаимодействия в обменном потенциале остова. Соответствующий матричный элемент имеет вид:

$$\begin{aligned} \langle f | (V_B^1)^{\text{core}} | i \rangle &= - \sum_{c \in \text{core}} \langle f, c | V_B^1 | c, i \rangle \\ &= -\delta_{j_f, j_i} \delta_{m_f, m_i} \sum_k \sum_{c \in \text{core}} (2j_c + 1) \begin{pmatrix} j_f & j_c & k \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}^2 R_{f,c,c,i}^k, \end{aligned} \quad (2.59)$$

где $R_{f,c,c,i}^k$ обозначает радиальный интеграл мультипольности k для оператора V_B^1 .

Корреляционные эффекты. Характерная точность приближения Дирака-Фока для тяжелых атомов составляет около 10%, тогда как брейтовские поправки не превышают 1%. Следовательно, не имеет смысла учитывать потенциал (2.59), если одновременно не учитываются атомные корреляции.

На первый взгляд, учет брейтовского взаимодействия при расчете поправок МТВ является превышением точности. На самом деле это не всегда верно. Во-первых, в некоторых случаях МТВ поправки могут быть порядка единицы (см. раздел 3.3). Во-вторых, в расчетах МТВ поправок вклад малых расстояний часто оказывается усилен. Следовательно, усиленным будет и брейтовское взаимодействие, которое определяется малыми расстояниями.

Имеется два типа вкладов от брейтовского взаимодействия в поправки МТВ. Во-первых, существуют прямые поправки, связанные с заменой кулоновского взаимодействия в диаграммах МТВ на брейтовское. Во-вторых, имеются не прямые поправки, связанные с использованием базисных орбиталей, полученных решением уравнений Дирака-Фока с учетом потенциала (2.59).

Прямые поправки существенны при решении уравнений метода случайной фазы (раздел 2.6) для таких сингулярных операторов, как операторы сверхтонкого или слабого взаимодействий. В этом случае имеется отмеченное выше усиление вклада малых расстояний. Напротив, при вычислении МТВ поправок к эффективному гамильтониану (раздел 2.4) прямые поправки несущественны, поскольку наибольший вклад в них дают внешние остовные орбитали, для которых брейтовское взаимодействие имеет порядок α^2 . Поэтому, здесь достаточно учесть не прямые поправки.

Суммируем сказанное выше:

1. Решая уравнения Дирака-Фока, необходимо самосогласованно учитывать обменное брейтовское взаимодействие.
2. Вычисляя все МТВ диаграммы, необходимо использовать орбитали, построенные с учетом брейтовского взаимодействия.
3. В уравнениях метода случайной фазы для сингулярных операторов необходимо учитывать брейтовское взаимодействие явно.

Глава 3

Расчеты атомов с несколькими валентными электронами

В этой главе мы приведем примеры использования метода эффективных операторов, описанного в главе 2, к расчетам различных свойств нескольких двухэлектронных атомов, таллия (3 электрона) и свинца (4 электрона). Мы ограничиваемся уровнями лежащими ниже порога возбуждения остова, что было одним из условий для обоснования метода (см. раздел 2.5). Исключение составляет атом иттербия, у которого имеется полностью заполненная, но слабо связанная $4f$ -оболочка. На его примере мы посмотрим, можно ли получать какие-то достоверные результаты для уровней, лежащих выше порога возбуждения остова. В большинстве случаев мы опускаем технические подробности расчетов, которые приведены в оригинальных работах [53, 57, 61–65]. Мы также не будем останавливаться на описании используемых компьютерных программ. Их краткая характеристика дана в приложении А.2.

3.1 Спектры двухэлектронных атомов

В главе 1 мы отмечали, что для одноэлектронных атомов и ионов наиболее подходящим методом расчета является МТВ с частичным учетом высших порядков (см. разделы 1.3 и 1.4). Предлагаемый в этой работе метод предназначен для атомов с несколькими валентными электронами, тогда как для одноэлектронного случая наш метод совпадает с традиционной МТВ. Поэтому, его проверку естественно начать с двухэлектронных атомов. Ниже мы приводим результаты расчетов спектров атомов Mg, Ca, Sr, Ba и Yb [61, 62].

В принципе, расчеты двухэлектронных атомов можно проводить

как в V^N приближении, так и в V^{N-1} , или V^{N-2} приближениях. Последнее приближение технически наиболее простое, поскольку в нем отсутствуют вычитательные диаграммы, но физически самое плохое. V^{N-1} приближение вероятно самое хорошее, но и самое сложное технически, потому что включает частично заполненную оболочку (см. раздел 2.1). В такой ситуации, V^N приближение представляется разумным компромиссом, который мы и используем ниже.

Спектры двухэлектронных атомов последовательно усложняются с ростом заряда ядра. У магния все низлежащие уровни относятся к конфигурациям включающим только s и p орбитали, а первый уровень конфигурации $3s3d$ лежит на высоте 46403 см^{-1} . У кальция уровень конфигурации $4s3d$ появляется уже на высоте 20335 см^{-1} . Кроме того, здесь возникает сильное смешивание конфигураций $4s4p$ и $3d4p$. Похожая картина имеет место в стронции, а у бария в игру вступают и $4f$ орбитали. Наконец у иттербия порог возбуждения из оболочки $4f^{14}$ лежит на высоте 23189 см^{-1} . Выше этого порога спектр становится очень сложным.

Таблица 3.1: Энергии нескольких нижних уровней Mg (см^{-1}). В скобках приведены мультиплетные расщепления.

Конфиг.	Уровень	НК		НК + МТВ		Экспер.[66]	
$3s^2$	1S_0	0		0		0	
$3s3p$	$^3P_0^o$	21012		21689		21850	
$3s3p$	$^3P_1^o$	21032	(20)	21710	(21)	21870	(30)
$3s3p$	$^3P_2^o$	21073	(41)	21753	(43)	21911	(41)
$3s3p$	$^1P_1^o$	34601		34922		35051	
$3s4s$	3S_1	40505		40975		41197	
$3s4s$	1S_0	42779		43233		43503	
$3s3d$	1D_2	45278		46103		46403	

В таблицах 3.1 — 3.5 приведены результаты расчетов нижней части спектра магния, кальция, стронция, бария и иттербия [61]. В них даны расстояния между уровнями, рассчитанные методом НК в приближении замороженного остова и с использованием эффективного гамильтониана (НК+МТВ). Экспериментальные энергии взяты из [66, 67]. Все расчеты проводились без учета зависимости эффективного гамильтониана от энергии. Диаграммы считались при энергии близкой к максимальной (см. раздел 2.5) и никакой экстраполяции на другие

Таблица 3.2: Энергии нескольких нижних уровней Ca (см^{-1}).

Конфиг.	Уровень	НК	НК + МТВ	Эксперимент
$4s^2$	1S_0	0	0	0
$4s4p$	$^3P_0^o$	13720	15230	15158
$4s4p$	$^3P_1^o$	13769 (49)	15284 (54)	15210 (52)
$4s4p$	$^3P_2^o$	13870 (101)	15394 (110)	15316 (106)
$4s3d$	3D_1	23661	21489	20335
$4s3d$	3D_2	23664 (3)	21505 (16)	20349 (14)
$4s3d$	3D_3	23664 (0)	21530 (25)	20371 (22)
$4s3d$	1D_2	23642	22984	21850
$4s4p$	$^1P_1^o$	23255	23555	23652

Таблица 3.3: Энергии нескольких нижних уровней Sr (см^{-1}).

Конфиг.	Уровень	НК	НК + МТВ	Эксперимент
$5s^2$	1S_0	0	0	0
$5s5p$	$^3P_0^o$	12475	14242	14318
$5s5p$	$^3P_1^o$	12648 (173)	14428 (186)	14504 (186)
$5s5p$	$^3P_2^o$	13007 (359)	14821 (393)	14899 (395)
$5s4d$	3D_1	19618	18877	18159
$5s4d$	3D_2	19635 (17)	18936 (59)	18219 (50)
$5s4d$	3D_3	19664 (29)	19033 (97)	18319 (100)
$5s5p$	$^1P_1^o$	20863	21444	21698

энергии не делалось.¹

Из таблиц 3.1 — 3.5 видно, что по мере роста Z уменьшается точность расчетов в рамках метода НК. Если для Mg НК обеспечивает точность $\sim 2\%$, то для остальных атомов точность составляет всего лишь $\sim 10\%$, а для бария даже $\sim 20\%$. Это соответствует возрастающей сложности спектров и росту роли валентно-остовных корреляций. При использовании эффективного гамильтониана точность теории увеличивается до 0.5% для Mg, 1% для Ca, Sr и Ba и 2% для Yb. Это правда не относится к уровням конфигураций sd , для которых точность теории составляет всего лишь около 5% . Последнее отражает бóльшую роль корреляций для этих уровней а также необходимость использования базисов с бóльшим числом парциальных волн. Наконец, в приближении Дирака-Фока d -орбитали имеют малую энергию связи и при расчете МТВ поправок мы оказываемся ближе к полюсам функции Грина. Из-за этого здесь более важно аккуратно учитывать

¹Результаты расчетов магния ранее не публиковались и приведены здесь для полноты.

Таблица 3.4: Энергии нескольких нижних уровней Ва (см^{-1}).

Конфиг.	Уровень	НК	НК + МТВ	Эксперимент
$6s^2$	1S_0	0	0	0
$6s5d$	3D_1	11019	9423	9034
$6s5d$	3D_2	11104 (85)	9631 (208)	9216 (182)
$6s5d$	3D_3	11281 (177)	10065 (434)	9597 (381)
$6s6p$	$^3P_0^o$	10253	12221	12266
$6s6p$	$^3P_1^o$	10597 (344)	12583 (362)	12637 (371)
$6s6p$	$^3P_2^o$	11370 (773)	13448 (865)	13515 (878)
$6s6p$	$^1P_1^o$	17157	17740	18060

Таблица 3.5: Энергии нескольких нижних уровней Yb (см^{-1}).

Конфиг.	Уровень	НК	НК + МТВ	Эксперимент
$6s^2$	1S_0	0	0	0
$6s6p$	$^3P_0^o$	14357	17075	17288
$6s6p$	$^3P_1^o$	15022 (665)	17764 (689)	17992 (704)
$6s6p$	$^3P_2^o$	16527 (505)	19447 (683)	19710 (718)
$6s5d$	3D_1	25216	25075	24489
$6s5d$	3D_2	25238 (22)	25338 (263)	24751 (262)
$6s5d$	3D_3	25299 (61)	25855 (517)	25270 (519)
$6s6p$	$^1P_1^o$	24221	25306	25068

зависимость МТВ поправок от энергии.

В таблице 3.6 даны первые два потенциала ионизации рассматриваемых атомов. Сумма этих двух потенциалов ионизации равна двух-электронной валентной энергии, а для того чтобы выделить второй IP необходимо провести расчет соответствующего положительного иона. Точность теории для потенциалов ионизации заметно выше, чем для спектров, и составляет $\sim 0.5\%$ для всех атомов, за исключением Yb, где она примерно вдвое хуже.

Таблица 3.6: Первые два потенциала ионизации Ca, Sr, Ba и Yb (см^{-1}).

Атом	IP	НК	НК+МТВ	Эксперимент
Ca	I	47806	49142	49305
	II	91887	95537	95748
Sr	I	44057	45679	45926
	II	84635	88747	88964
Ba	I	39881	41800	42032
	II	76011	80421	80687
Yb	I	46759	50295	50444
	II	90788	97254	98269

Таблица 3.7: Пересчет уровней энергии Ва в V^N приближении с учетом зависимости эффективного гамильтониана от энергии.

Уровень	E_{val} (a.e.)	Δ (cm^{-1})	Экспер. ¹ (cm^{-1})
1S_0	-0.55916 ²	0	0
3D_1	-0.51786	9064	9034
3D_2	-0.51700	9254	9216
3D_3	-0.51518	9653	9597
1D_2	-0.50678	11496	11395
$^3P_0^o$	-0.50319	12284	12266
$^3P_1^o$	-0.50150	12656	12637
$^3P_2^o$	-0.49750	13533	13515
$^1P_1^o$	-0.47600	18252	18060

¹См. ссылку [66]; ² Абсолютная величина этой энергии равна сумме двух первых потенциалов ионизации Ва; экспериментальное значение этой суммы равно 0.559148 а.е. [66].

В дальнейшем мы пересчитали атомы Ва и Yb используя более полные базисы и с учетом зависимости гамильтониана от энергии [62, 63]. Эти результаты приведены в таблицах 3.7 и 3.8. Уточненный расчет бария заметно лучше результатов из таблицы 3.4 и близок по точности к расчету [68], в котором тоже использовался метод НК+МТВ, но дополнительно полуэмпирически учитывались поправки высших порядков. Типичная точность метода НК+МТВ для бария оказалась $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ (исключение составляет уровень $^1P_1^o$, для которого точность вдвое хуже). Отметим, что для этих же уровней точность расчета методом связанных кластеров составила 200—400 cm^{-1} [46].

Для иттербия, как и для бария, учет зависимости гамильтониана от энергии особенно существенно сказался на точности расчета валентной энергии: ее новое значение $E_{\text{val}} = 0.677601$ а.е. практически точно воспроизводит экспериментальное значение 0.677584 а.е. Таким образом, несмотря на то, что иттербий имеет очень “мягкий” остов с малой энергией возбуждения, метод эффективного гамильтониана для него достаточно хорошо работает.

В расчете иттербия [63] был введен параметр δ , который подбирался оптимальным образом по отдельности для различных групп уровней (см. раздел 2.5.3). Как видно из таблицы 3.8, использование трех различных значений этого параметра позволило на порядок улучшить согласие теории с экспериментом для 17 уровней, включенных в расчет.

Таблица 3.8: Пересчет нижних уровней Yb с оптимизацией сдвига δ . E_{val} соответствует двухэлектронной энергии, а Δ — расстояние от основного состояния. В скобках дается мультиплетное расщепление. Уровни помеченные знаками † и ‡ рассчитаны с $\delta = -0.4$ а.е. и $\delta = -0.1$ а.е. соответственно. Остальным уровням соответствует $\delta = 0$.

Уровень	Теория		Эксперимент [67]
	E_{val} (a.e.)	Δ (см ⁻¹)	Δ (см ⁻¹)
Четные уровни			
³ D ₁ (5d6s)†	-0.566086	24441	24489
³ D ₂ (5d6s)†	-0.564919	24697 (256)	24752 (263)
³ D ₃ (5d6s)†	-0.562415	25247 (550)	25271 (519)
¹ D ₂ (5d6s)†	-0.551500	27642	27678
³ S ₁ (6s7s)	-0.529514	32501	32695
¹ S ₀ (6s7s)	-0.521725	34210	34351
³ D ₁ (6d6s)	-0.496053	39845	39809
³ D ₂ (6d6s)	-0.495902	39877 (33)	39838 (29)
³ D ₃ (6d6s)	-0.495384	39991 (114)	39966 (128)
¹ D ₂ (6d6s)	-0.494733	40135	40062
Нечетные уровни			
³ P ₀ ^o (6s6p)‡	-0.598858	17282	17288
³ P ₁ ^o (6s6p)‡	-0.595599	17997 (715)	17992 (704)
³ P ₂ ^o (6s6p)‡	-0.587613	19750 (1753)	19710 (1718)
¹ P ₁ ^o (6s6p)†	-0.563354	25074	25068
³ P ₀ ^o (6s7p)	-0.504463	38000	38091
³ P ₁ ^o (6s7p)	-0.504096	38080 (80)	38174 (83)
³ P ₂ ^o (6s7p)	-0.502388	38455 (375)	38552 (378)
¹ P ₁ ^o (6s7p)	-0.500224	38930	40564

Любопытно отметить, что полученный спектр Yb оказался весьма хорошим вплоть до уровня ¹P₁^o (6s7p), который лежит на 17000 см⁻¹ выше порога возбуждения остова! Теоретическое предсказание для этого уровня на 1634 см⁻¹ ниже его экспериментального положения. Это огромное расхождение можно отнести за счет возможного взаимодействия с уровнем $J = 1$, лежащем при энергии 38422 см⁻¹, который предположительно относится к конфигурации $4f^{13}5d^26s$ [67].² Указанный выше уровень может взаимодействовать и с уровнем ³P₁^o (6s7p), что делает расчет последнего менее надежным. Для остальных уровней из таблицы 3.8 нет близких уровней, соответствующих возбуждению оболочки $4f$ и имеющих ту же четность и полный момент.

²Если действительно имеет место столь сильное взаимодействие между этими уровнями, то встает вопрос о надежности их классификации.

Возмущающие уровни соответствуют полюсам функции Грина, а следовательно, и полюсам оператора $\Sigma(E)$. Поскольку мы пользуемся приближенной функцией Грина (2.37), полюса оператора $\Sigma(E)$ не совпадают с физическими уровнями. Для того, чтобы пользоваться эффективным гамильтонианом, надо держаться достаточно далеко и от физических полюсов, и от полюсов приближенной функции Грина. По мере того, как мы поднимаемся выше над порогом возбуждения остова, оба множества становятся плотнее, а области, где применим эффективный гамильтониан — все реже.

Итак, мы видим, что метод эффективного гамильтониана достаточно хорошо работает для многих двухэлектронных атомов, включая иттербий, для которого изначально не было оснований надеяться на хорошие результаты. К сожалению, имеется и противоположный пример. На первый взгляд, атом ртути не должен представлять особых трудностей. Его основное состояние относится к конфигурации $[1s^2 \dots 5d^{10}]6s^2$. Энергия возбуждения оболочки $5d^{10}$ составляет $\sim 87000 \text{ см}^{-1}$, что почти в 4 раза больше, чем у иттербия. Несмотря на это, оболочка $5d^{10}$ сильнее коррелирует с валентными электронами на орбиталях $6s, 6p$, чем оболочка $4f^{14}$ у Yb. Например, экранировочная поправка $R_{6p,6s,6s,6p}$ к матричному элементу остаточного взаимодействия $V'_{6p,6s,6s,6p}$, который определяет величину расщепления между уровнями $^3P_J(6s6p)$ и $^1P_1(6s6p)$ составляет для ртути 20% [57]:

$$\text{Hg:} \quad V'_{6p,6s,6s,6p} = 0.093 \text{ а.е.}, \quad R_{6p,6s,6s,6p} = -0.019 \text{ а.е.} \quad (3.1)$$

Поскольку теоретико-возмущенческая поправка второго порядка уменьшает матричный элемент остаточного взаимодействия на 20%, становится очевидно, что для ртути нельзя ограничиться вторым порядком теории возмущений. Учет высших порядков приведет к уменьшению экранировочной поправки. При этом триплетный уровень опустится, а синглетный поднимется. Можно убедиться, что для улучшения согласия с экспериментом достаточно уменьшить поправку $R_{6p,6s,6s,6p}$ примерно на 30%. Без учета высших порядков точность расчета нижних уровней ртути составляет всего $\sim 600 \text{ см}^{-1}$ [57].

Таблица 3.9: Сравнение с экспериментом интервалов между уровнями энергии конфигурации $6s^26p^2$ атома свинца. Расчеты проводились методом связанных кластеров с учетом одно- и двухкратных возбуждений (СК-ОД) и методом НК+МТВ. В таблице приведены экспериментальные интервалы и разности между теоретическими и экспериментальными интервалами в зависимости от числа коррелированных электронов. Все числа в см^{-1} .

Уровень	Экспер. интервал	Ошибка расчета для интервала							
		СК-ОД				НК			
		Число коррелированных электронов							
		4	14	22	36	4	14	22	36
3P_0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3P_1	7819	-1161	-630	-450	-414	-807	-535	-393	-365
3P_2	10650	-1229	-539	-364	-320	-752	-428	-294	-282
1D_2	21457	-2263	-963	-618	-530	-1707	-849	-573	-402
1S_0	29466	-1362	-70	199	291	-1553	-270	-33	90
макс. ошибка		2263	963	817	821	1707	849	573	492
средняя ошибка		945	497	417	411	843	392	301	270

3.2 Спектр свинца

Выше мы привели достаточно много результатов для двух-электронных атомов. Кроме этого, метод НК+МТВ применялся для расчетов таллия и свинца. Основной целью расчета таллия было вычисление P -нечетной амплитуды перехода $6p_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$. Расчеты P -нечетных эффектов в атомах будут подробно обсуждаться в главе 4 и мы отложим рассмотрение таллия до тех пор. Здесь же мы кратко опишем результаты расчета свинца [69].

Свинец является пока единственным четырех-электронным атомом, для которого проводились расчеты в рамках НК+МТВ. Расчет ограничивался только уровнями основной конфигурации $6s^26p^2$. Главной задачей было сравнение метода НК+МТВ с методом связанных кластеров (СК) и определение оптимального числа коррелированных электронов. В рамках метода НК+МТВ четыре валентных электрона учитывались методом НК, а остальные по теории возмущений. В качестве исходного приближения использовался потенциал V^{N-2} для конфигурации $6s^2$.

Это же начальное приближение использовалось и в методе СК, где сначала проводился расчет Pb^{2+} , потом Pb^+ , а затем Pb . Амплитуды в операторе T , который задает волновую функцию атома в методе СК

согласно уравнениям (1.5) и (1.6), найденные на стадии расчета Pb^{2+} , не менялись в последующих расчетах, а амплитуды, найденные для Pb^+ , не менялись при расчете Pb . На каждой стадии учитывались соответствующие одно- и двухкратные возбуждения. Такая трехступенчатая процедура использовалась потому, что полный учет всех одно- и двухкратных возбуждений для нейтрального свинца слишком сложен.

Оба расчета проводились несколько раз с постепенным увеличением числа учитываемых основных оболочек. Наиболее полный расчет включал оболочки $4f$, $5s$, $5p$ и $5d$, что соответствует 36 коррелированным электронам. Результаты описанных выше расчетов приведены в таблице 3.9, где даны экспериментальные интервалы между уровнями энергии и основным состоянием и различия между теорией и экспериментом для различных приближений. Из таблицы видно, что метод НК+МТВ устойчиво дает более хорошие результаты по сравнению с методом СК: как средняя, так и максимальная ошибки в методе НК почти в два раза меньше.

Отметим, что расчеты свинца проводились на относительно коротком базисном наборе. В частности, не учитывались парциальные волны с $l \geq 5$. Число виртуальных орбиталей в каждой парциальной волне так же было не велико. Эти ограничения могли приводить к ошибкам $\sim 100 \text{ см}^{-1}$. По этой причине не имело смысла учитывать брейтовское взаимодействие, которое для свинца может приводить к поправкам такого же порядка величины (см. расчет таллия в разделе 4.4).

3.3 Расчеты сверхтонкой структуры

Посмотрим теперь как метод эффективных операторов работает для расчета СТС. Хорошо известно, что соответствующие операторы сингулярны вблизи ядра. По этой причине остовно-валентные корреляции оказываются крайне существенны [70].

В приближении точечного ядра оператор магнитной СТС имеет следующий вид:

$$H_{\text{hfs}} = \frac{\mu_n \mu_o}{I} \frac{\mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{r}}{r^3}, \quad (3.2)$$

где μ_n — ядерный магнитный момент, μ_o — магнетон Бора, а $\boldsymbol{\alpha}$ — матрицы Дирака. Для конечного ядра этим выражением можно поль-

зоваться только для $r > r_n$, где r_n — радиус ядра. Внутри ядра оператор СТС уже не выражается через магнитный момент ядра, а зависит от ядерной структуры. Аккуратные формулы можно найти в работе [71]. Там же показано, что соответствующие поправки достаточно малы. Поэтому мы здесь пользуемся приближением, в котором внутри ядра в операторе (3.2) меняется только радиальная зависимость: $1/r^3$ заменяется на r/r_n^4 . Такое приближение вполне пригодно для расчетов на процентном уровне точности. Если же требуется более высокая точность, то необходимо привлекать теорию ядра для определения распределения ядерной намагниченности. Одновременно будет необходимо учесть и КЭД поправки [71–73].

Таблица 3.10: Магнитная дипольная и электрическая квадрупольная константы СТС для нижних уровней ^{137}Ba . Квадрупольный момент ядра предполагается равным 0.245 б.

	3D_1	3D_2	3D_3	1D_2	${}^3P_1^o$	${}^3P_2^o$	${}^1P_1^o$
A (МГц)							
Дирак-Фок	−430	267	402	38	724	594	75
НК	−353	306	350	−25	794	595	−46
НК + МТВ	−547	405	443	−102	1160	845	−107
Эксперимент ¹	−521	416	457	−82	1151	—	−109
Теория ²	—	320	—	−13	804	580	−53
B (МГц)							
Дирак-Фок	12.7	17.7	32.2	33.5	−23.2	40.0	43.2
НК	12.5	18.1	31.9	39.7	−26.6	47.0	26.8
НК + МТВ	17.7	26.8	47.4	67.2	−43.2	77.4	58.4
Эксперимент ¹	17.9	25.9	47.4	59.6	−41.6	—	51
Теория ²	—	47.9	—	40.8	52.5	61.4	−7.7

¹См. работы [74–77]. ²Расчет методом МКХФД [78].

Оператор электрической квадрупольной СТС менее сингулярен, поэтому поправки, связанные с конечным размером ядра менее существенны. Кроме того, зарядовая плотность ядра известна гораздо лучше, чем распределение ядерной намагниченности.

Расчеты СТС двухэлектронных атомов гораздо сложнее расчетов спектров. Во многих случаях приближение Дирака-Фока дает либо неправильный порядок величины констант СТС, либо неправильный знак. Из-за этого существенно возрастают требования как к полноте

конфигурационного набора в методе НК, так и к процедуре построения эффективных операторов. Тем не менее, использование эффективных операторов часто позволяет принципиально повысить точность расчетов.

В качестве примера рассмотрим расчеты СТС атомов бария и иттербия [62, 63]. В таблице 3.10 приведены значения констант A и B для нескольких нижних уровней бария, а в таблицах 3.11 и 3.12 — для иттербия. В этих таблицах даны значения констант в исходном приближении Дирака-Фока, в приближении НК и окончательные результаты для объединенного метода НК+МТВ. Последние включают как поправки от использования эффективного гамильтониана, так и поправки от использования эффективного оператора сверхтонкого взаимодействия, которые обсуждались в разделе 2.6 главы 2.³ Для того, чтобы дать представление о величине каждой из этих поправок, в таблице 3.11 показано, как меняются результаты расчета по мере их учета. В строке “Нормировка” приведены нормировочные коэффициенты, рассчитанные по формуле (2.18).

Для бария наши результаты для константы A на стадии НК близки к расчету методом МКХФД [78]. Видно, что эти результаты сильно недооценивают константы СТС всех уровней. МТВ поправки составляют 30% ÷ 50%, а для малых констант — даже более. Окончательная точность теории для константы A оказывается равной 3% ÷ 5% (кроме уровня 1D_2), что несколько ниже точности расчета СТС для Tl [53]. Возможно, это связано с численной малостью большинства констант для Ba. В самом деле, наибольшая константа СТС уровня $^3P_1^o$ оказалась вычислена с наибольшей точностью. Для остальных уровней имеется частичная компенсация вкладов $6s$ -электронов и либо $5d$ -, либо $6p$ -электронов. Нам не удалось найти экспериментальных данных для уровня $^3P_2^o$. Для этого уровня МТВ поправки имеют типичную величину и нет особенно сильных сокращений различных вкладов. Поэтому, мы оцениваем точность теории для этой константы в 3%.

³В этих расчетах не учитывалась поправка на структурное излучение. Как мы увидим далее, ее величина обычно много меньше остальных поправок, рассмотренных здесь.

Таблица 3.11: Константы СТС для четных уровней ^{173}Yb . Квадрупольный момент ядра взят равным 0.280 б.

	3D_1 (5d6s)	3D_2 (5d6s)	3D_3 (5d6s)	1D_2 (5d6s)	3S_1 (6s7s)	3D_1 (6s6d)	3D_2 (6s6d)	3D_3 (6s6d)	1D_2 (6s6d)
Магнитная дипольная константа A (МГц)									
Дирак-Фок	447	-200	-348	-18	-1225	490	-206	-337	28
НК	443	-288	-348	62	-1489	633	-468	-437	238
H_{eff}	588	-398	-469	105	-1910	830	-677	-567	380
+ A_{RPA}	643	-388	-452	144	-2092	907	-737	-612	424
+ A_{sbt}	637	-385	-448	145	-2076	900	-731	-607	421
+ A_{tp}	657	-394	-461	141	-2077	902	-733	-609	421
+ A_{σ}	611	-369	-430	133	-1959	847	-690	-573	396
Нормировка	.9753	.9760	.9734	.9830	.9891	.9893	.9894	.9894	.9896
НК+МТВ	596	-351	-420	131	-1938	838	-683	-569	392
Эксперимент ^a	563(1)	-362(2)	-430(1)	100(18)	-1879(10)	818.7(4)	-732.5(4)	-559.9(5)	438.5(4)
Электрическая квадрупольная константа B (МГц)									
Дирак-Фок	151	206	353	379	0	32	45	76	81
НК	156	229	368	676	0.3	38	55	92	115
H_{eff}	219	314	492	693	0.2	38	62	92	115
+ A_{RPA}	304	462	762	1062	0.3	58	95	152	179
+ A_{sbt}	303	460	760	1022	0.3	57	94	150	176
+ A_{tp}	305	464	764	1138	0.3	58	95	154	186
+ A_{σ}	297	451	745	1106	0.3	59	97	154	186
Нормировка	.9753	.9760	.9734	.9830	.9891	.9893	.9894	.9894	.9896
НК+МТВ	290	440	728	1086	0.2	58	96	150	184
Эксперимент ^a	335(1)	482(22)	909(29)	1115(89)	<3(18)	59.3(2)	52.5(2)	139.6(3)	142.2(2)

^a СТС для конфигурации 5d6s измерялась в [79], для уровня 3S_1 — в [80] и для конфигурации 6s6d — в [81]

Расчет квадрупольных констант B для бария мало чем отличается от расчета констант A , однако, здесь наши результаты отличаются от результатов работы [78] уже на стадии НК. Роль МТВ поправок здесь даже выше. Они практически удваивают величину констант для уровней 1D_2 и $^1P_1^o$. Поэтому не удивительно, что точность теории для этих уровней не высока. Снова отсутствует экспериментальная информация о константе B для уровня $^3P_2^o$. МТВ поправка здесь составляет более 60%, так что мы не можем гарантировать точность выше 15%.

Перейдем теперь к обсуждению констант СТС иттербия из таблиц 3.11 и 3.12. Здесь средняя величина МТВ поправок для магнитной СТС оказывается около 30%, а для электрической квадрупольной СТС — около 40%. Поэтому и здесь теоретическая точность для константы A несколько выше, чем для константы B . Для шести уровней:

$$^3D_2 (5d6s), \quad ^3D_3 (5d6s), \quad ^3S_1 (6s7s), \quad ^3D_1 (6s6d), \quad ^3D_3 (6s6d), \quad \text{и} \quad ^3P_2^o (6s7p)$$

МТВ поправки для константы A составляют не более 25%. Для всех этих уровней различие теории с экспериментом не превышает 3%. Для константы B наименьшая МТВ поправка $\sim 35\%$ соответствует уровням $^3D_1 (6s6d)$ и $^3P_1^o (6s6p)$, где теория согласуется с экспериментом с точностью до 2%.

В тех случаях, когда МТВ поправки достигают 40% или более, оценка точности теории становится не надежной. Наиболее сильные различия теории с экспериментом имеют место для уровней $^1D_2 (5d6s)$, $^3D_2 (6s6d)$ и $^1P_1^o (6s6p)$. Для всех этих уровней МТВ поправки составляют 40%–50%.

Исключением из общего правила является уровень $^3P_1^o (6s7p)$, где МТВ поправки для обеих констант составляют около 30%, а точность расчета оказывается очень плохой — даже знак константы B оказывается не правильным. Как мы отмечали выше, этот уровень может взаимодействовать с уровнем конфигурации $4f^{13}5d^26s (J = 1)$, который соответствует возбуждению остова и имеет энергию 38422 см^{-1} . Константа B для этого уровня относительно мала и даже небольшая примесь возмущающего уровня может изменить ее знак. Бóльшая константа A должна быть менее чувствительна к такому смешиванию, что и видно из таблицы 3.12.

Таблица 3.12: Константы СТС для нечетных уровней ^{173}Yb .

	$^3P_1^o$ (6s6p)	$^3P_2^o$ (6s6p)	$^1P_1^o$ (6s6p)	$^3P_1^o$ (6s7p)	$^3P_2^o$ (6s7p)
Магнитная дипольная константа A (МГц)					
Дирак-Фок	-664	-527	- 25	-667	-507
НК	-765	-556	98	-1044	-666
H_{eff}	-1075	-741	187	-1468	-862
Total	-1094	-745	191	-1488	-871
Эксперимент	-1094.0(7) ^a -1094.2(6) ^d	-738 ^b	59 ^b	-1144(1) ^c	-854(2) ^c
Электрическая квадрупольная константа B (МГц)					
Дирак-Фок	-454	715	811	-90	150
НК	-533	860	428	-80	163
H_{eff}	-633	1013	642	-82	192
НК+МТВ	-822	1335	848	-111	264
Эксперимент	- 826.5(1) ^a -827.2(5) ^d	1312 ^b	605 ^b	12(4) ^c	267(25) ^c

См. работы: ^a[79], ^b[81], ^c[82], ^d[83].

3.4 Расчеты E1-амплитуд

Расчеты констант СТС, которые обсуждались выше, являются чувствительным тестом волновой функции атома на малых расстояниях от ядра. Расчет $E1$ -амплитуд дает другой важный тест для волновой функции. Последние можно рассчитывать в разных калибровках. Наиболее часто используется калибровка длины (L), в которой оператор дипольного момента атома ($\hbar = e = m = 1$) $\mathbf{d} = -\mathbf{r}$. Очевидно, что L -калибровка проверяет качество волновой функции на больших расстояниях. Другой часто используемой калибровкой является калибровка скорости (V). В V -калибровке матричный элемент перехода имеет вид:

$$\langle f|\mathbf{d}|i\rangle = i\langle f|c\boldsymbol{\alpha}|i\rangle/(E_i - E_f). \quad (3.3)$$

Здесь c — скорость света, E_i и E_f — энергии начального и конечного состояний, а $\boldsymbol{\alpha}$ — матрица Дирака.

Обычно V -калибровка является более чувствительной к разного рода поправкам. Это можно увидеть из того, что для оптических переходов знаменатель в выражении (3.3) является малым, а сами амплитуды для разрешенных переходов имеют порядок единицы. Следовательно, числитель в (3.3) тоже должен быть малым, и амплитуда определяет-

Таблица 3.13: Амплитуда $|\langle {}^1P_1^o || D || {}^1S_0 \rangle|$ для кальция.

	НК	НК+МТВ	Ссылка
L -калибровка	5.196	4.910	[65]
V -калибровка	5.106	4.888	"
НК+ПП ¹		5.030	[86]
"		4.824	[87]
Эксперимент		4.976(9)	[88]

¹В работах [86, 87] использовался метод НК с полуэмпирическим поляризационным потенциалом остова, параметры которого подбирались из сравнения уровней энергии с экспериментом.

ся как отношение двух малых величин. Кроме этого, оператор α смешивает большую и малую компоненты волновой функции. Поэтому, V -калибровка более чувствительна к малым расстояниям, где локализована малая компонента дираковской функции.

Для приближения Дирака-Фока результаты полученные в L - и V -калибровках не совпадают [21]. Известно, что приближение случайной фазы на однодетерминантной волновой функции восстанавливает калибровочную инвариантность. Последняя имеет место и в чистой МТВ [84]. Однако, для эффективного оператора, включающего все виды поправок из раздела 2.6 аналогичной теоремы нет. Поэтому, сравнение расчетов в разных калибровках между собой является достаточно информативной проверкой атомного расчета.

С другой стороны, в отличие от констант СТС, сравнение с экспериментом для $E1$ -амплитуд обычно менее информативно. Дело в том, что характерная точность эксперимента для $E1$ -амплитуд составляет несколько процентов, что сравнимо или даже ниже точности теории. В самое последнее время появились экспериментальные результаты на уровне точности выше одного процента, что позволяет проверить теорию, но такая высокая точность пока достижима только в исключительных случаях. В остальных случаях расчеты $E1$ -амплитуд дополняют или уточняют экспериментальные данные [64, 65, 85].

Приведем здесь один пример, когда имеется очень точное измерение амплитуды перехода и можно проверить достоверность теоретического предсказания. Речь идет о переходе ${}^1P_1^o(4s4p) \rightarrow {}^1S_0(4s^2)$ в кальции, амплитуда которого недавно была измерена с точностью в 0.2% [88] и рассчитана методом НК+МТВ (см. таблицу 3.13). На этом примере

можно указать на несколько характерных особенностей расчета разрешенных $E1$ -амплитуд.

Во-первых, метод НК обычно переоценивает такие амплитуды.⁴ Метод НК +МТВ, наоборот, обычно недооценивает эти амплитуды. Дело в том, что второй порядок МТВ переоценивает корреляционные поправки. Частичный учет высших порядков (структурное излучение, нормировка и прочее) обычно не полностью компенсирует эту переоценку. Наконец, окончательный результат обычно лучше для L -калибровки, для которой большинство поправок МТВ меньше, чем для V -калибровки. В таблице 3.13 полная МТВ поправка оказалась меньше для V -калибровки, но это обусловлено сокращением разных вкладов. Наконец отметим, что хотя сравнение результатов в разных калибровках и дает некоторое представление о возможной величине теоретической ошибки, истинное значение амплитуды совсем не обязательно лежит между расчетными значениями.

Кроме приведенного выше примера, $E1$ -амплитуды вычислялись в работе [64] для Yb , а в работах [65, 85] для Mg , Ca и Sr . В ряде случаев эти расчеты дали информацию, которую на сегодня нельзя извлечь из эксперимента. Это позволило, в частности, планировать эксперименты по несохранению четности в Yb [89, 90] и по охлаждению двухэлектронных атомов (см. ссылки в работе [85]).

3.5 Атомная поляризуемость

3.5.1 Общий формализм для поляризуемостей

Как отмечалось выше, точность эксперимента для $E1$ -амплитуд часто не достаточна для того, чтобы надежно проверить атомную теорию. Поэтому, особенно интересными становятся расчеты атомных поляризуемостей. Дело в том, что тензорные поляризуемости часто известны с высокой точностью. По сравнению с отдельными амплитудами, расчет поляризуемостей представляет некоторые дополнительные сложности, на которых мы остановимся ниже.

Статическая поляризуемость подуровня $|a, J, M\rangle$ в постоянном элект-

⁴Тут речь идет именно о разрешенных амплитудах. Запрещенные амплитуды, напротив, часто недооцениваются в силу того, что НК обычно недооценивает релятивистские поправки.

трическом поле $\mathbf{E} = \mathcal{E} \hat{z}$ определяется следующим образом:

$$\Delta E_{a,J,M} = -\frac{\alpha_{a,J,M} \mathcal{E}^2}{2} = -\frac{1}{2} \left(\alpha_{0,a,J} + \alpha_{2,a,J} \frac{3M^2 - J(J+1)}{J(2J-1)} \right) \mathcal{E}^2, \quad (3.4)$$

где $\Delta E_{a,J,M}$ — сдвиг уровня энергии, а α_0 и α_2 определяют скалярную и тензорную поляризуемость соответственно. Являясь квадратичной функцией от оператора дипольного момента атома \mathbf{D} , $\alpha_{a,J,M}$ может быть выражена через сумму по промежуточным состояниям:

$$\alpha_{a,J,M} = -2 \sum_n \frac{|\langle a, J, M | D_z | n, J_n, M \rangle|^2}{E_a - E_n}, \quad (3.5)$$

где E_n — невозмущенная энергия уровня n , а сумма пробегает по всем уровням противоположной четности. С помощью формализма приведенных матричных элементов можно получить явные выражения для скалярной и тензорной части поляризуемости:

$$\alpha_{0,a,J} = \frac{-2}{3(2J+1)} \sum_n \frac{|\langle a, J || D || n, J_n \rangle|^2}{E_a - E_n}, \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} \alpha_{2,a,J} &= 4 \left(\frac{5J(2J-1)}{6(2J+3)(2J+1)(J+1)} \right)^{1/2} \\ &\times \sum_n (-1)^{J+J_n+1} \begin{Bmatrix} J & 1 & J_n \\ 1 & J & 2 \end{Bmatrix} \frac{|\langle a, J || D || n, J_n \rangle|^2}{E_a - E_n}, \end{aligned} \quad (3.7)$$

где приведенные матричные элементы определены стандартным образом:

$$\langle n, J', M' | D_q | a, J, M \rangle = (-1)^{J'-M'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & q & M \end{pmatrix} \langle n, J' || D || a, J \rangle.$$

Для того, чтобы использовать уравнения (3.5) — (3.7) в расчетах, надо знать все собственные функции невозмущенного гамильтониана. Когда размерность конфигурационного пространства превышает несколько тысяч, полная диагонализация матрицы гамильтониана становится практически невозможной. Известно, что вместо прямого суммирования по промежуточным состояниям, гораздо эффективнее решать неоднородное уравнение [91–93]. Общая техника решения неоднородного уравнения описана в [94].

Рассмотрим решение следующего неоднородного уравнения:

$$(E_a - H) | X_{a,M'} \rangle = D_q | a, J, M \rangle, \quad (3.8)$$

где $q = 0, \pm 1$ и $M' = M + q$. Очевидно, что правая часть уравнения (3.5) может быть выражена через функцию $X_{a,M}$ ($r_0 \equiv r_z!$):

$$\alpha_{a,J,M} = -2\langle a, J, M | D_0 | X_{a,M} \rangle. \quad (3.9)$$

Для того, чтобы выразить (3.6) и (3.7) через функцию $X_{a,M'}$, нам нужно разложить последнюю на части, соответствующие определенным угловым моментам J_i . В общем случае, это разложение может включать три члена с $J_i = J, J \pm 1$:

$$X_{a,M'} = X_{a,J-1,M'} + X_{a,J,M'} + X_{a,J+1,M'}. \quad (3.10)$$

С помощью функций $X_{a,J',M'}$ выражения (3.6) и (3.7) сводятся к:

$$\alpha_{0,a,J} = (-1)^{q+1} \frac{2}{3(2J+1)} \sum_{J'=J, J\pm 1} \frac{\langle a, J, M | D_{-q} | X_{a,J',M'} \rangle}{\left(\begin{matrix} J' & 1 & J \\ -M' & q & M \end{matrix} \right)^2}, \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} \alpha_{2,a,J} &= 4(-1)^{q+1} \left(\frac{5J(2J-1)}{6(2J+3)(2J+1)(J+1)} \right)^{1/2} \\ &\times \sum_{J'=J, J\pm 1} (-1)^{J+J'} \frac{\langle a, J, M | D_{-q} | X_{a,J',M'} \rangle}{\left\{ \begin{matrix} J & 1 & J' \\ 1 & J & 2 \end{matrix} \right\}^2 \left(\begin{matrix} J' & 1 & J \\ -M' & q & M \end{matrix} \right)^2}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Надо иметь в виду, что эти уравнения верны только если все $3j$ -символы в правой части не обращаются в нуль. По этой причине часто оказывается необходимо решать уравнение (3.8) для $q = \pm 1$, а не для $q = 0$. В самом деле, для $q = 0$ $3j$ -символ, который соответствует, например, $J' = J = 1$ и $M' = M = 0$ обращается в нуль.

Если нам известно решение уравнения (3.8) и его разложение (3.10), тогда выражения (3.11) и (3.12) позволяют найти как скалярную, так и тензорную поляризуемость уровня $|a, J\rangle$. Более того, та же функция $X_{a,J',M'}$ может быть использована для нахождения других билинейных атомных характеристик, таких, как штарк-индуцированные переходы, или P -нечетные $E1$ -амплитуды между уровнями одной четности (см., например, [95]).

3.5.2 Решение неоднородного уравнения

В методе НК+МТВ вместо уравнения (3.8) решается приближенное уравнение в валентном подпространстве с эффективными оператора-

ми, которые вычисляются с помощью МТВ:

$$(E_a - H_{\text{eff}})|X_{a,M'}\rangle = D_{\text{eff},q}|a, J, M\rangle. \quad (3.13)$$

Это уравнение, в отличие от уравнения (3.8), не учитывает остовные возбуждения в сумме по промежуточным состояниям (3.5). Иными словами, рассчитанные с помощью решения этого уравнения поляризуемости не учитывают остовного вклада. Очевидно, что остов может иметь только скалярную поляризуемость и ее надо добавить к поляризуемости, вычисленной по формуле (3.11).

Технически нет различия между уравнениями (3.8) и (3.13), и для упрощения обозначений мы будем говорить об уравнении (3.8). Это матричное уравнение с большой разреженной симметричной матрицей в правой части. Если используется орбитальный базис, который диагонализует оператор Дирака-Фока, то недиагональные матричные элементы определяются оператором остаточного взаимодействия и являются малыми. Это позволяет использовать итерационный метод решения. Пусть $X_a^{(n)}$ является n -тым приближением, а $R_a^{(n)}$ — соответствующая невязка (мы опускаем квантовое число M):

$$R_a^{(n)} = Y_a - (E_a - H)X_a^{(n)}, \quad (3.14)$$

где Y_a — правая часть уравнения (3.8). Используем диагональ матрицы H чтобы построить пробный вектор $C_a^{(n)}$ и новое приближенное решение $X_a^{(n+1)}$:

$$C_a^{(n)} = (E_a - \text{diag}(H))^{-1} R_a^{(n)}, \quad (3.15)$$

$$X_a^{(n+1)} = k_1 X_a^{(n)} + k_2 C_a^{(n)} + \sum_{l=1}^N k_{l+2} \Psi_l, \quad (3.16)$$

где коэффициенты k_i определяются из условия минимума невязки, а Ψ_l представляют некоторые (приближенные) собственные функции эффективного гамильтониана.

Процедура (3.14) — (3.16) обеспечивает монотонное убывание невязки. Для основного состояния ($a = 0$), она достаточно быстро сходится даже при $N = 0$. Для возбужденных состояний сходимость может быть гораздо хуже, особенно если у гамильтониана имеются собственные значения близкие к E_a . Если таких состояний N , то сходимость можно ускорить добавляя соответствующие волновые функции

Ψ_l , $l = 1, \dots, N$ к правой части уравнения (3.16) и находя минимум невязки по отношению к вариациям всех $N + 2$ коэффициентов k_i . Отметим, что это не требует слишком больших вычислений так как произведение $H\Psi_l$ вычисляется только один раз. Такой вариант итерационной процедуры сходится достаточно хорошо при условии, что нам заранее известны все необходимые собственные вектора матрицы H .

3.5.3 Разложение функции $X_{a,M'}$ по собственным функциям углового момента

После того, как функция $X_{a,M'}$ найдена, ее разложение (3.10) может быть легко получено с помощью оператора $\hat{\Pi}_i$:

$$X_{a,J_i,M'} = \hat{\Pi}_i X_{a,M'}, \quad (3.17)$$

$$\hat{\Pi}_i = N_i \left(\hat{\mathbf{J}}^2 - J_k(J_k + 1) \right) \left(\hat{\mathbf{J}}^2 - J_l(J_l + 1) \right), \quad (3.18)$$

$$N_i^{-1} = (J_i(J_i + 1) - J_k(J_k + 1)) (J_i(J_i + 1) - J_l(J_l + 1)), \quad (3.19)$$

где $\hat{\mathbf{J}}$ — оператор углового момента атома, а

$$J_i \neq J_k \neq J_l \in \{J - 1, J, J + 1\}.$$

Необходимо отметить, что оператор $\hat{\Pi}_i$ не является проектором на подпространство $J = J_i$, но он действует как проектор в том случае, когда применяется к трехкомпонентным функциям типа $X_{a,M'}$. В самом деле, $\hat{\Pi}_i$ зануляет две компоненты с $J_k \neq J_i$, $J_k \in \{J - 1, J, J + 1\}$ и оставляет неизменной компоненту с $J_k = J_i$. Если $|a, J, M\rangle$ в правой части уравнения (3.8) не является точным собственным вектором матрицы H , или вектор $X_{a,M'}$ не является точным решением уравнения (3.8), тогда последний может иметь примесь других угловых моментов. В этом случае вектора определяемые уравнением (3.17) не будут собственными векторами оператора $\hat{\mathbf{J}}^2$ и не будут ортогональны друг другу.⁵ Это дает нам возможность легко проверить, можно ли представить функцию $X_{a,M'}$ в виде суммы трех компонент, являющихся собственными функциями углового момента. Для этого достаточно сравнить норму левой части уравнения (3.10) с суммой норм в правой части. Таким образом, $\hat{\Pi}_i$ позволяет не только разложить функцию

⁵Отметим, что не смотря на это, равенство (3.10) будет по-прежнему справедливо.

Таблица 3.14: Скалярные и тензорные поляризуемости нижних уровней бария (а.е.).

конфиг.	уровень	Эксперимент		Теория	
		α_0	α_2	α_0	α_2
$6s^2$	1S_0	$268(22)^1$		264	
$6s5d$	3D_1	$X + 16(4)^2$	$-53(1)^2$	383	-60
$6s5d$	3D_2	$X + 4(4)^2$	$-69(1)^2$	372	-79
$6s5d$	3D_3	X	$-121(4)^2$	365	-141
$6s5d$	1D_2	$X - 109(44)^2$	$86(2)^2$	266	81
$6s6p$	$^3P_0^o$			-13	
$6s6p$	$^3P_1^o$		$0.169(28)^3$	-10	0.9
$6s6p$	$^3P_2^o$			62	-11
$6s6p$	$^1P_1^o$	$411(23)^4$	$-43.1(4)^5$	409	-51

См. работы: ¹[96], ²[97], ³[98], ⁴[99], ⁵[100]. В работе [97] скалярные поляризуемости измерены по отношению к уровню 3D_3 , поляризуемость которого обозначена как X .

$X_{a,M'}$ на компоненты с определенным угловым моментом, но и дает возможность проверки качества этой функции.

3.5.4 Поляризуемости бария и иттербия

Описанный выше формализм был использован для расчета поляризуемостей нижних уровней бария [62] и иттербия [64]. Подставляя собственные функции в уравнение (3.13) и решая его, получаем α_0 и α_2 с помощью формул (3.11) и (3.12). Соответствующие результаты для бария приведены в таблице 3.14. Экспериментальные значения скалярных поляризуемостей известны для уровней 1S_0 и $^3P_0^o$. Для D -уровней скалярные поляризуемости были измерены по отношению к уровню 3D_3 . В таблице 3.14 последняя обозначена как X . Если предположить что X равно теоретическому значению 365 а.е., то все экспериментальные данные для α_0 согласуются с теорией с точностью до экспериментальных ошибок.

Из таблицы 3.14 видно, что характерные значения α_2 примерно на порядок меньше, чем α_0 . Это связано с сокращениями между тремя членами суммы (3.12). Из-за этого теоретическая точность для α_2 существенно ниже, чем для α_0 , тогда как экспериментальная точность, напротив, существенно выше.

Точность расчета поляризуемостей определяется двумя обстоятель-

ствами. Во-первых, это точность волновых функций и эффективных операторов. В этом поляризуемости не отличаются от $E1$ амплитуд и констант СТС. Во-вторых, поляризуемости зависят и от собственных значений, чего не было для других наблюдаемых. Обычно неопределенность связанная с собственными значениями меньше, но она может стать существенной и даже основной в случае, когда имеются близкие уровни противоположной четности. В первую очередь это относится к уровням 1D_2 и 3P_1 и, в меньшей степени, к остальным уровням конфигураций $6s5d$ и $6s6p$. В самом деле, как видно из таблицы 3.7, энергетический интервал между уровнями 1D_2 и 3P_1 занижен на 7%. Этот интервал входит в уравнения (3.6) и (3.7) и может приводить к большим ошибкам. К счастью, соответствующая амплитуда мала, поскольку соответствует синглет-триплетному переходу. Тем не менее, из-за отмечавшихся выше сокращений, для тензорной поляризуемости соответствующий вклад играет заметную роль.

Расчет поляризуемостей иттербия более сложен. Существенную роль здесь играет как поляризуемость остова, так и суммирование по основным промежуточным состояниям при расчете валентных вкладов. И то, и другое не учитывается неоднородным уравнением с эффективными операторами (3.13). Для этих вкладов приходится пользоваться низшим порядком МТВ, что существенно понижает точность результатов.⁶

Остовные возбуждения из оболочки $4f$ дают примеси к волновым функциям термов ${}^{1,3}P_J$ конфигураций $6s6p$ и $6s7p$ на уровне нескольких процентов. Эти термы доминируют в поляризуемостях нижних четных уровней. Поэтому точность вычисления последних оказывается не высокой [64]. Тем не менее, некоторые теоретические результаты оказываются достаточно хорошими. В работе [99] был измерен штарковский сдвиг K для перехода ${}^1S_0(6s^2) \rightarrow {}^3P_1^o(6s6p)$: $K = -61.924(193)$ а.е. В терминах поляризуемостей эта величина выражается следующим образом:

$$K = -\frac{1}{2} \{ \alpha_0 ({}^3P_1^o) - 2\alpha_2 ({}^3P_1^o) - \alpha_0 ({}^1S_0) \},$$

и теоретическое значение для нее равно $K = -55(9)$ а.е. в хорошем

⁶Можно несколько улучшить этот расчет, если воспользоваться матричными элементами оператора дипольного момента в приближении случайной фазы.

согласии с экспериментом. В работе [89] измерены штарковские сдвиги для переходов $^1S_0 (6s^2) \rightarrow ^3D_{1,2} (5d6s)$. Эти сдвиги зависят от разностей скалярных поляризуемостей $\alpha_0(^1S_0) - \alpha_0(^3D_{1,2})$:

$$\begin{aligned} \alpha_0(^1S_0) - \alpha_0(^3D_1) &= \begin{cases} 71 & \text{теория,} \\ 86 (3) & \text{эксперимент,} \end{cases} \\ \alpha_0(^1S_0) - \alpha_0(^3D_2) &= \begin{cases} 82 & \text{теория,} \\ 80 (4) & \text{эксперимент,} \end{cases} \end{aligned}$$

где теоретические результаты взяты из работы [64], где можно найти и результаты расчетов для отдельных уровней.

3.6 Штарк-индуцированные переходы

Штарк-индуцированными переходами называются $E1$ -переходы между уровнями одной четности в присутствии постоянного электрического поля. Для вычисления соответствующих амплитуд можно пользоваться теми же методами, что и для расчета поляризуемостей. В случае, когда нас интересует амплитуда перехода $a \rightarrow b$ между уровнями с одинаковыми угловыми моментами $J_a = J_b = J$, то можно непосредственно пользоваться формулами (3.11), (3.12). Для вычисления штарк-индуцированных амплитуд необходимо решить два неоднородных уравнения с правыми частями, соответствующими уровням a и b соответственно и сложить полученные амплитуды.

В дополнение к скалярной и тензорной амплитудам существует еще и векторная (соответствующая поляризуемость обращается в нуль в силу того, что $\mathbf{E} \times \mathbf{E} = 0$). Стандартная техника приведенных матричных элементов позволяет получить следующее выражение для этой амплитуды в случае $J_a = J_b = J$ [101]:

$$\begin{aligned} \alpha_{1,J}^{a \rightarrow b} &= \sqrt{3} \sum_{J'=J, J \pm 1} (-1)^{J+J'+q} \begin{Bmatrix} J' & J & 1 \\ 1 & 1 & J \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & q & M \end{pmatrix}^{-2} \\ &(\langle b, J, M | D_{-q} | X_{a, J', M'} \rangle - \langle a, J, M | D_{-q} | X_{b, J', M'} \rangle). \end{aligned} \quad (3.20)$$

Часто вместо сферического тензора α_1 используется вектор $\boldsymbol{\beta}$ который можно опеределить так:

$$\langle b | W^1 | a \rangle = \boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{E} \times \boldsymbol{\epsilon}, \quad (3.21)$$

где \mathbf{E} и $\boldsymbol{\epsilon}$ задают амплитуды статического и переменного полей. Тогда

$$\beta_q = \frac{i}{\sqrt{2}}(-1)^{J_b-M_b} \begin{pmatrix} J_b & 1 & J_a \\ -M_b & q & M_a \end{pmatrix} \alpha_1. \quad (3.22)$$

Векторная амплитуда $|\beta|$ была измерена в работе [89] для перехода $^1S_0 (6s^2) \rightarrow ^3D_1 (5d6s)$ в иттербии. Расчетная величина этой амплитуды 122 (12) а.е. [64] хорошо согласуется с экспериментальным значением 113 (15) а.е.

* * *

В этой главе мы рассмотрели примеры расчетов атомов с помощью метода НК+МТВ. Мы хотели продемонстрировать, что метод хорошо работает для широкого круга атомов, имеющих несколько валентных электронов. В следующей главе мы опишем применение этого метода для расчетов эффектов несохранения четности и временной инвариантности в атомах и молекулах.

Глава 4

Проверка стандартной модели в атомной физике

В этой главе мы используем развитый выше формализм для расчетов несохраняющих четность амплитуд в иттербии, франции, цезии и таллии. В иттербии и франции нас будет интересовать зависящая от ядерного спина часть P -нечетной амплитуды, в которую основной вклад дает анапольный момент ядра [4]. До сих пор анапольный момент ядра был измерен только для цезия [2], и новые эксперименты представляют большой интерес. Напротив, в цезии и таллии мы в первую очередь интересуемся возможностью прецизионного измерения слабого заряда ядра и сравнения с предсказанием стандартной модели [19].

Другое направление поисков новой физики за пределами стандартной модели связано с попытками обнаружить ЭДМ у элементарных частиц. Эксперименты в этом направлении ведутся давно, в том числе и в атомной физике, и привели к очень жестким ограничениям на ЭДМ нейтрона и электрона и P, T -нечетные моменты ядер (см. монографию Хрипловича и Ламоре [5] и обзор Коминса [6]). Наибольшая точность измерения ЭДМ электрона достигнута в эксперименте на таллии [102], а сейчас готовятся эксперименты с молекулой YbF в Петербургском институте ядерной физики и в Сассексском университете [7, 8].

Эксперименты по поиску ЭДМ электрона в молекулах имеют преимущество перед атомными за счет очень большого коэффициента усиления [9]. Первые молекулярные расчеты проводились полуэмпирическими методами (см. обзор [10]), поскольку надежные *ab initio* расчеты для молекул крайне сложны. Тем не менее, в настоящее время такие расчеты проведены и находятся в хорошем согласии с полуэмпирическими. В конце этой главы мы покажем на примере двухатомных молекул BaF и YbF , что предлагаемый нами метод эффективных

операторов можно использовать в расчетах молекулярных коэффициентов усиления ЭДМ электрона.

4.1 Несохранение четности в атомах

Систематическое исследование слабых взаимодействий методами атомной физики началось в середине семидесятых годов с работ Бушья и Хрипловича [103, 104], а первое экспериментальное наблюдение несохранения четности в атомах было сделано в 1978 году Барковым и Золоторевым в эксперименте на висмуте [105]. С тех пор P -нечетные эффекты наблюдались во многих лабораториях. Несмотря на чрезвычайную малость этих эффектов в настоящее время они измерены для целого ряда тяжелых атомов с точностью порядка 1%, а в случае цезия — даже еще точнее. Подробное описание исследований P -нечетных эффектов в атомах можно найти в монографии [1], а достижения последних лет отражены в обзоре [106].

На ранней стадии исследования слабых взаимодействий в атомах важно было проверить само существование P -нечетных эффектов на уровне, предсказанном теорией.¹ После этого встал вопрос о количественном согласии теории и эксперимента. Когда точность атомных экспериментов вышла на процентный уровень, появилась возможность проверить теорию на уровне радиационных поправок.

Как известно, вычисления в стандартной модели можно проводить вне рамок низшего порядка теории возмущений. В настоящее время вычислены все основные радиационные поправки к слабым процессам (см. [19]). С другой стороны, стандартная модель не является вполне удовлетворительной теорией. По этой причине существует множество расширений стандартной модели, имеющих свои достоинства и недостатки. Предсказания таких теорий существенно отличаются друг от друга лишь при очень больших энергиях, а при малых энергиях многие теории различаются лишь на уровне радиационных поправок. В настоящее время для описания “нестандартных” радиационных поправок широко используется параметризация Пескина и Такеучи [107]. Введенные ими параметры S и T равны нулю в стандартной модели

¹Отметим, что в эксперименте [105] электрон-нуклонные нейтральные токи наблюдались еще до того, как они были обнаружены в экспериментах на ускорителях.

и отличны от нуля для различных ее расширений. Эксперименты по измерению слабых зарядов тяжелых атомов мало чувствительны к параметру T . Согласно работе [108] слабый заряд ядра из Z протонов и N нейтронов имеет вид:

$$Q_W(N, Z) = -0.9857N + 0.0675Z - 0.0144ZS + (0.0108Z - 0.0077N)T. \quad (4.1)$$

Для тяжелых ядер выражение в скобках в последнем члене справа очень мало. Поэтому из атомных экспериментов можно получить значимые ограничения только на параметр S . Для дальнейших ссылок отметим, что современные расчеты слабого заряда ядра в рамках стандартной модели немного отличаются от величин, которые дает формула (4.1) при $S = T = 0$. Так, для слабых зарядов ^{133}Cs и ^{205}Tl выражение (4.1) дает значения -73.17 и -116.8 , тогда как в работе [19] приводятся следующие значения:

$$Q_W(^{133}\text{Cs}) = -73.09(3), \quad (4.2)$$

$$Q_W(^{205}\text{Tl}) = -116.7(1). \quad (4.3)$$

Кроме различий на уровне радиационных поправок, современные теории различаются и набором частиц. В частности, продолжают обсуждаться модели со вторым, более тяжелым, Z' -бозоном или лептокварком. Суперсимметричные теории предсказывают существование целого ряда частиц, которые тоже могут давать вклад в слабые амплитуды. Атомные эксперименты оказались весьма чувствительными к подобным расширениям стандартной модели. Если предположить, что константа связи Z' -бозона (или лептокварка) такая же, как “стандартного” Z -бозона, то его вклад в атомные процессы будет подавлен в $(M_{Z'}/M_Z)^2$ раз. Для сравнения, наиболее точные ускорительные эксперименты проводятся при энергии $M_Z c^2$, за счет чего возникает большое резонансное усиление эффектов, связанных с рождением Z -бозона. По этой же причине подавление эффектов, связанных с Z' -бозоном, здесь составляет $((M_{Z'} - M_Z)c^2/\Gamma_Z)^2$ раз, где Γ_Z — ширина Z -бозона. Поскольку $\Gamma_Z \ll M_Z c^2$, то отсюда видно, что эксперименты при энергии рождения Z -бозона гораздо менее чувствительны к существованию более тяжелых переносчиков взаимодействия, чем атомные эксперименты.

Благодаря этому атомные эксперименты продолжают играть существенную роль в изучении слабых взаимодействий. В принципе, как было видно выше, измерение P -нечетных амплитуд на процентном уровне точности позволяет проверить теорию вплоть до масс $\sim 10M_Z \simeq 1 \text{ TeV}$. Надо, однако, иметь в виду, что предсказание стандартной модели делается для слабого заряда ядра Q_W . Для того, чтобы выразить через него наблюдаемую P -нечетную амплитуду, необходим весьма сложный атомный расчет. При этом ошибка атомной теории входит в “экспериментальную” ошибку для Q_W . Отсюда видно, что проверка стандартной модели методами атомной физики не возможна без проведения прецизионных атомных расчетов.

Не зависящие от спина ядра P -нечетные амплитуды растут с зарядом ядра Z быстрее, чем Z^3 [103, 104]. Поэтому эксперименты по поиску несохранения четности в атомах проводятся с такими тяжелыми атомами, как цезий ($Z = 55$), таллий ($Z = 81$), свинец ($Z = 82$) и висмут ($Z = 83$). С теоретической точки зрения самыми простыми из этих атомов являются цезий и таллий. Как будет показано в разделах 4.3 и 4.4, для этих атомов точность расчета P -нечетных амплитуд сравнима с точностью соответствующих экспериментов. Атомы свинца и висмута существенно сложнее, и расчеты на процентном уровне точности для них в настоящее время не возможны.

Наряду с P -нечетными амплитудами, пропорциональными слабому заряду ядра Q_W , имеются и зависящие от спина ядра P -нечетные амплитуды. В тяжелых атомах такие амплитуды обычно примерно на два порядка меньше первых, и их наблюдение представляет еще большие трудности. До сих пор удалось измерить только зависящую от спина ядра P -нечетную амплитуду в цезии [2], а в настоящее время идет подготовка экспериментов с иттербием [89] и францием [109, 110]. Такие амплитуды представляют особый интерес в связи с тем, что основной вклад в них дает так называемый анапольный момент ядра, который был введен в 1957 году Зельдовичем [3].

Анапольный момент ядра \mathbf{a} — это векторный электромагнитный момент, который возникает за счет P -нечетных ядерных сил. Последние создают внутри ядра тороидальный ток, причем ось тора направлена по спину ядра. Такой ток порождает магнитное поле, описываемое вектор потенциалом \mathbf{A} , которое полностью заключено внутри

ядра. Поэтому электромагнитное взаимодействие электронов с анапольным моментом носит контактный характер и зависит от ядерного спина [1]:

$$\mathbf{A} = \mathbf{a}\delta(\mathbf{r}), \quad (4.4)$$

$$\mathbf{a} = -\pi \int \mathbf{j}(r)r^2 d^3r. \quad (4.5)$$

Первая реалистическая модель анапольного момента ядра была предложена Фламбаумом и Хрипловичем [4]. С тех пор поиск анапольных моментов ядер представляет одну из наиболее интересных задач атомной физики. Измерение анапольного момента цезия дало принципиально новую информацию о несохраняющих четность ядерных силах и, в частности, позволило определить константу P -нечетного взаимодействия протона с ядром [111].

Теория P -нечетных ядерных сил очень сложна, и различия между расчетами разных групп бывают весьма велики (см. работы [111, 112] и обзор [113]). В связи с этим крайне необходима дополнительная экспериментальная информация. Для определения анапольного момента ядра из измерения зависящей от спина ядра P -нечетной амплитуды снова нужен соответствующий атомный расчет. Точность измерения тут существенно ниже, поэтому требования к атомной теории здесь не такие жесткие. Зависящие от спина ядра P -нечетные амплитуды тоже быстро растут с Z , поэтому и тут эксперименты проводятся с тяжелыми атомами. В экспериментах на иттербии и франции ожидается, что величина P -нечетных эффектов будет на один-два порядка больше, чем в цезии [114–117]. Расчеты зависящих от спина ядра P -нечетных амплитуд в иттербии и франции приводятся в разделе 4.2.

4.1.1 P -нечетный гамильтониан

Приведем явный вид оператора P -нечетного взаимодействия электрона с ядром [1]:

$$H_P = \frac{G_F}{\sqrt{2}} \left(-\frac{Q_W}{2} \gamma_5 + \frac{\kappa}{I} \boldsymbol{\alpha} \mathbf{I} \right) \rho(\mathbf{r}). \quad (4.6)$$

Здесь $G_F = 2.2225 \cdot 10^{-14}$ а.е. — константа Ферми, γ_5 , $\boldsymbol{\alpha}$ — матрицы Дирака, $\rho(\mathbf{r})$ — плотность распределения нейтронов в ядре, а \mathbf{I}

— ядерный спин. Первый член этого оператора соответствует $A \times V$ электрон-нуклонному взаимодействию и пропорционален слабому заряду ядра Q_W (4.1). Второй член оператора (4.6) зависит от спина ядра. В него дают вклад как анапольный момент ядра (4.5), так и нейтральные электрон-нуклонные токи:

$$\kappa = (-1)^{I+1/2-l} \frac{(I + \frac{1}{2})}{(I + 1)} \kappa_a + \kappa_2 + \kappa_{Q_W}, \quad (4.7)$$

где l — орбитальный момент валентного нуклона. Первый член в правой части соответствует анапольному моменту, а константа κ_a определена в соответствии с работой [4]. Для тяжелых ядер она примерно пропорциональна $A^{2/3}$, где A — число нуклонов в ядре [4]. Отметим также, что κ_a может сильно отличаться для ядер с нечетным протоном и нейтроном. Вклады нейтральных токов в (4.7) — сильно подавлены: константа κ_2 , которая соответствует $V \times A$ взаимодействию, пропорциональна малой разности $1 - 4 \sin^2 \theta_W$ [1], а вклад $A \times V$ токов в κ возникает только за счет сверхтонкого взаимодействия [112, 118]. Поскольку два последних члена в (4.7) численно малы, а их величина достаточно хорошо известна, то из экспериментов по наблюдению зависящих от спина ядра P -нечетных амплитуд можно получить информацию о константе κ_a и об анапольном моменте ядра. Связь между κ_a и a дается выражением:

$$a = \frac{G_F}{\sqrt{2}} \kappa_a. \quad (4.8)$$

Отметим, что в литературе используются разные формы записи спин-зависящего члена оператора H_P , отличающиеся численным множителем при константе κ . Поэтому надо соблюдать осторожность при сравнении различных расчетов между собой.

В формуле (4.6) оператор P -нечетного взаимодействия выражен через плотность нейтронов в ядре ρ , которая предполагается нормированной на единицу. Это связано с тем, что в стандартной модели слабый заряд нейтрона много больше, чем слабый заряд протона. Имея в виду, что протоны дают малый вклад в слабый заряд ядра (см. (4.1)), а плотности распределения нейтронов и протонов в ядре достаточно близки, такое приближение для первого члена в (4.6) вполне оправдано.

Строго говоря, анапольный момент определен в приближении точечного ядра, и соответствующее взаимодействие пропорционально δ -функции (4.4). Для релятивистских электронных функций δ -образный потенциал приводит к расходимости, и его надо обрезать на размере ядра. Приблизительно такое обрезание можно описать заменой δ -функции на ρ . Точность такого описания в настоящее время вполне достаточна.

Ниже в расчетах используется модель ядра с постоянной плотностью. Тогда:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{3}{4\pi r_N^3} \Theta(r_N - r), \quad (4.9)$$

где r_N — радиус ядра. Заметим, что часто используется среднеквадратичный радиус, который меньше r_N в $\sqrt{5/3}$ раз. Для того, чтобы учесть различие распределений протонов и нейтронов, достаточно ввести два радиуса $r_N^{(p)}$ и $r_N^{(n)}$. В случае, когда эти параметры выбраны правильно, ошибка, связанная с использованием модели (4.9), не превышает 0.1% [119]. Мы еще вернемся к этому вопросу в разделе 4.5.

4.1.2 Измерение P -нечетных амплитуд

В настоящее время наиболее точное измерение атомной P -нечетной амплитуды проведено для $6s_{1/2} \rightarrow 7s_{1/2}$ перехода в цезии. Эксперимент на этом переходе был предложен Бушья и Бушья [103]. В работе [2] было наиболее точно измерено отношение этой амплитуды к векторной штарк-индуцированной амплитуде β , которая задается формулой (3.22):

$$\frac{\text{Im}E1_{\text{PNC}}}{\beta} = -1.5939(56) \frac{\text{mV}}{\text{cm}}, \quad (4.10)$$

$$\frac{\text{Im}E1_{\text{SD}}}{\beta} = 0.077(11) \frac{\text{mV}}{\text{cm}}, \quad (4.11)$$

где $E1_{\text{PNC}}$ и $E1_{\text{SD}}$ — спин-независимая и спин-зависимая P -нечетные амплитуды. Наиболее точное измерение β было проведено в [14]:

$$\beta = 27.02(8) \text{ а.е.} \quad (4.12)$$

Из (4.10) и (4.12) следует, что:

$$E1_{\text{PNC}}(6s_{1/2} \rightarrow 7s_{1/2}) = -i \cdot 0.8375(33) \cdot 10^{-11} \text{ а.е.} \quad (4.13)$$

$$E1_{\text{SD}}(6s_{1/2} \rightarrow 7s_{1/2}) = i \cdot 0.040(6) \cdot 10^{-11} \text{ а.е.} \quad (4.14)$$

В экспериментах с таллием измерялось отношение P -нечетной амплитуды $6p_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ к соответствующей $M1$ -амплитуде:

$$\mathcal{R} \equiv \text{Im} \left(\frac{E1_{\text{PNC}}}{M1} \right), \quad (4.15)$$

Два последних измерения этого отношения дали:

$$\mathcal{R} = 10^{-8} \begin{cases} -14.68 (17), & \text{Vetter et al [120]}, \\ -15.68 (45), & \text{Edwards et al [121]}. \end{cases} \quad (4.16)$$

Формально эти два результата противоречат друг другу. Недавно Маджумдер и Цаи предложили частичное объяснение этого расхождения, которое сводится к следующему. Для перехода $6p_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ имеется фоновая $E2$ -амплитуда, которую надо учитывать при анализе P -нечетного эксперимента. В работах [120, 121] использовались разные величины параметра $\chi \equiv \omega/(2\sqrt{3}c) E2/M1$. В работе [122] это отношение было измерено снова, и оказалось равным:

$$\chi = 0.2387(40), \quad (4.17)$$

что близко к значению, использованному в работе [120]. Маджумдер и Цаи переанализировали результаты эксперимента [121] с новым значением χ и получили:

$$\mathcal{R} = -15.36(45) \cdot 10^{-8}, \text{ Majumder and Tsai [122]}. \quad (4.18)$$

Видно, что этот результат лучше согласуется с экспериментом [120], хотя его значимость существенно ниже из-за того, что ошибка здесь почти в три раза больше. Тем не менее, если объединить верхний результат из (4.16) с (4.18), получается экспериментальная величина степени несохранения четности в $6p_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ переходе в таллии:

$$\mathcal{R} = -14.87(16) \cdot 10^{-8}. \quad (4.19)$$

В настоящее время в Беркли готовится эксперимент на ${}^1S_0(6s^2) \rightarrow {}^3D_{1,2}(6s5d)$ переходах в иттербии [89]. Идея этого эксперимента [114] близка к цезиевому эксперименту, но P -нечетная амплитуда примерно на два порядка больше. Кроме того, наличие у иттербия нескольких четных изотопов позволяет измерить зависимость слабого заряда иттербия от числа нейтронов в ядре, а для нечетных изотопов можно измерить анапольный момент. Отметим, что слабый заряд не дает

вклада в амплитуду перехода $^1S_0(6s^2) \rightarrow ^3D_2(6s5d)$, и она полностью определяется анапольным моментом.

Разумеется, теория для иттербия [115, 116] много сложнее, чем для цезия, и получить сравнимую точность расчетов не представляется возможным. По этой причине измерение слабого заряда одного изотопа не может быть использовано для проверки стандартной модели. Если же измерить отношение P -нечетных амплитуд для двух изотопов, то неопределенность, связанная с атомным расчетом, сократится. К сожалению, ошибки, вызванные с неточным знанием распределения нейтронов в ядре, при этом усиливаются [123]. Что же касается измерения анапольного момента, то тут достаточно точности атомного расчета в несколько процентов, что представляется вполне реальным. Именно этому расчету и посвящен раздел 4.2.1.

Наконец, следует упомянуть готовящийся эксперимент на франции [109, 110]. Этот атом представляет интерес потому, что он является самым тяжелым щелочным элементом. Поэтому для него эффекты несохранения четности должны быть существенно больше, чем в цезии, а теория заметно проще, чем для таллия и иттербия. Кроме того, здесь тоже имеется большое количество изотопов, что позволяет изучить зависимость P -нечетных амплитуд от числа нейтронов в ядре. То обстоятельство, что все изотопы франция радиоактивны, несомненно усложняет эксперимент, но современные методы охлаждения и удержания атомов в атомных ловушках делают подобные эксперименты достаточно реальными.

Использование холодных атомных ловушек делает более реалистичными и давние предложения наблюдать несохранение четности в СВЧ переходах между компонентами СТС основного состояния [124, 125]. Важно, что в этих переходах основной вклад в P -нечетную амплитуду дает анапольный момент ядра. Именно о таком переходе во франции и пойдет речь в разделе 4.2.2.

4.2 Спин-зависящие P -нечетные амплитуды

Начнем описание расчетов эффектов несохранения четности в атомах с зависящих от спина ядра амплитуд в иттербии и франции. Изучение спин-зависящих амплитуд только начинается, и в готовящихся экспе-

риментах не планируется достижение высокой точности. Поэтому с теоретической точки зрения эти расчеты много проще, чем расчеты спин-независящих амплитуд для цезия и таллия, где требуется предельная достижимая точность.

4.2.1 Переход ${}^1S_0(6s^2) \rightarrow {}^3D_{1,2}(6s5d)$ в иттербии

Как отмечалось выше, для иттербия наибольший интерес представляет вклад зависящей от спина ядра части оператора (4.6). Соответствующая амплитуда для ${}^1S_0(6s^2) \rightarrow {}^3D_{1,2}(6s5d)$ перехода имеет вид:

$$E1_{SD} = \kappa G_F (-1)^{2F+J} \sqrt{\frac{(I+1)(2I+1)(2F+1)}{6I}} \begin{Bmatrix} J & 1 & 1 \\ I & I & F \end{Bmatrix} \quad (4.20)$$

$$\times \sum_n \left(\frac{\langle {}^3D_J || \gamma_0 \gamma \rho(\mathbf{r}) || n \rangle \langle n || E1 || {}^1S_0 \rangle}{E_{3D_J} - E_n} + \frac{\langle {}^3D_J || E1 || n \rangle \langle n || \gamma_0 \gamma \rho(\mathbf{r}) || {}^1S_0 \rangle}{E_{1S_0} - E_n} \right),$$

где $J = 1, 2$; F соответствует полному угловому моменту конечного состояния, а для начального состояния $F_i = I$. Напомним, что для перехода в состояние 3D_1 основная P -нечетная амплитуда определяется первым членом в операторе (4.6), которая опущена в выражении (4.20). Для обоих переходов (с $J = 1$ и $J = 2$) в сумме по промежуточным состояниям остаются только нечетные уровни с $J_n = 1$. Для интересующего нас перехода имеется уровень ${}^1P_1^o(6s6p)$ (25068^{-1}) с энергией, близкой к энергии уровней 3D_J (см. таблицу 3.8), который и дает основной вклад в амплитуду (4.20). Еще два уровня дают заметные вклады, это ${}^3P_1^o(6s6p)$ и ${}^3P_1^o(6s7p)$. По нашей оценке, поправки от более высоко лежащих состояний $\sim 1\%$, и мы ими пренебрегаем.

Наличие близкого уровня существенно упрощает расчет выражения (4.20) и позволяет вычислить сумму в правой части явно, без использования метода неоднородного уравнения. Это повышает и надежность расчета, поскольку, как мы видели в разделе 3.1, вышележащие уровни вычисляются плохо. Расчет необходимых матричных элементов проводился аналогично обсуждавшимся выше расчетам сверхтонких констант и $E1$ -амплитуд [63, 64], а знаменатели брались из эксперимента [67]. Результаты расчета приведены в таблице 4.1.

В заключении этого раздела отметим важные особенности иттербиевого эксперимента по сравнению с цезиевым.

Таблица 4.1: Зависящие от спина ядра P -нечетные амплитуды $E1_{SD}$ в единицах ($\kappa ea_0 \times 10^{-11}$) для двух нечетных изотопов иттербия (A — число нуклонов в ядре).

Изотоп и спин	Переход	$F' \rightarrow F$	$E1_{SD}$
$A = 171$ $I = 1/2$	$^1S_0 \rightarrow ^3D_1$	$1/2 \rightarrow 1/2$	-2.75
	"	$1/2 \rightarrow 3/2$	-1.94
	$^1S_0 \rightarrow ^3D_2$	$1/2 \rightarrow 3/2$	9.13
$A = 173$ $I = 5/2$	$^1S_0 \rightarrow ^3D_1$	$5/2 \rightarrow 3/2$	2.82
	"	$5/2 \rightarrow 5/2$	-0.99
	"	$5/2 \rightarrow 7/2$	-2.85
	$^1S_0 \rightarrow ^3D_2$	$5/2 \rightarrow 3/2$	3.89
	"	$5/2 \rightarrow 5/2$	-6.79
	"	$5/2 \rightarrow 7/2$	-8.05

1. Нечетные изотопы Yb имеют неспаренный нейтрон, тогда как спин ядра цезия определяется неспаренным протоном. Это делает измерение анапольного момента иттербия особенно интересным.
2. P -нечетные амплитуды в иттербии примерно на два порядка больше, чем в цезии. Это связано как с наличием близкого уровня противоположной четности, так и с бóльшим зарядом ядра.
3. Слабый заряд ядра не дает вклада в амплитуду $^1S_0 \rightarrow ^3D_2$, тогда как анапольная амплитуда тут даже больше, чем для перехода $^1S_0 \rightarrow ^3D_1$.

Все эти обстоятельства делают иттербиевый эксперимент весьма перспективным.

4.2.2 СТС переход для франция

Несохранение четности в оптическом переходе $7s \rightarrow 8s$ для франция вычислялось в работах [40, 126]. Здесь же мы обсудим расчет P -нечетной амплитуды перехода между компонентами СТС основного состояния. Нечетные изотопы франция имеют ядерный спин $I = \frac{9}{2}$, и основное состояние $7s_{\frac{1}{2}}$ расщепляется на два сверхтонких подуровня с $F = 4$ и 5, между которыми возможен разрешенный $M1$ -переход. Смешивание уровней противоположной четности за счет спин-зависящей части оператора (4.6) приводит к появлению примесной $E1_{SD}$ -амплитуды.

ды.²

Коротко опишем расчет амплитуды $E1_{\text{SD}}$ для СТС перехода $F_i = 4 \rightarrow F_f = 5$ [117]. Выражение для этой амплитуды отличается от (4.20) немного другими угловыми частями и тем, что в данном случае энергии начального и конечного состояний совпадают:

$$E1_{\text{SD}} = \kappa G_F (I + 1) \sqrt{I + \frac{1}{2}} \sum_n \frac{\langle 7s_{1/2} || E1 || n, J_n \rangle \langle n, J_n || \gamma_0 \gamma \rho(\mathbf{r}) || 7s_{1/2} \rangle}{E_n - E_{7s}} \\ \times \left[\begin{Bmatrix} I & I & 1 \\ \frac{1}{2} & J_n & F_i \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} F_i & J_n & I \\ \frac{1}{2} & F_f & 1 \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} I & I & 1 \\ \frac{1}{2} & J_n & F_f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} F_f & J_n & I \\ \frac{1}{2} & F_i & 1 \end{Bmatrix} \right],$$

где сумма пробегает по состояниям отрицательной четности, имеющим угловые моменты $J_n = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$. Отметим, что вклад промежуточных состояний с моментом $\frac{3}{2}$ сильно подавлен, и им пренебрегали в полуэмпирических расчетах аналогичных переходов для более легких атомов [124, 125].

Мы не будем подробно останавливаться на деталях расчета, поскольку они практически не отличаются от расчета цезия, описанного ниже. Уравнения Хартри-Фока решались с учетом магнитной части оператора Брейта в V^{N-1} приближении. После этого строился базис виртуальных орбиталей, и с его помощью вычислялись бракнеровские орбитали. После этого строились эффективные операторы для $E1$ амплитуды и P -нечетного взаимодействия. Эти операторы включали поправки метода случайной фазы и другие поправки, описанные в главе 2. С помощью этих операторов вычислялась виртуальная часть суммы в правой части уравнения, а сумма по заполненным состояниям вычислялась в приближении метода случайной фазы без бракнеровских и прочих поправок.

Результаты этого расчета имеют следующий вид:

$$\frac{E1_{\text{SD}}}{i \cdot 10^{-10} \kappa} = -0.418_{(\text{ДФ})} - 0.058_{(\text{RPA})} - 0.033_{(\text{МТВ})} + 0.018_{(\text{остов})} \\ = -0.491, \quad (4.21)$$

где выделены вклады исходного приближения Дирака-Фока, поправки метода случайной фазы, другие МТВ поправки и вклад суммирования

²Спин-независимая часть оператора (4.6) дает вклад в эту амплитуду только при учете сверхтонкого взаимодействия, что учитывается переопределением константы κ (см. выражение (4.7)).

по основным состояниям. Видно, что МТВ поправки для этой амплитуды не велики. Поэтому можно ожидать, что точность расчета не хуже нескольких процентов, что вполне достаточно для нужд эксперимента.

Для удобства сравнения с расчетами СТС амплитуд в Cs и K перепишем выражение (4.21) через приведенный матричный элемент для электронного оператора $\sigma = 2s$:

$$E1_{SD} = iD\kappa\langle F_f || \sigma || F_i \rangle. \quad (4.22)$$

В этом выражении основная зависимость от ядерного спина выделена, и именно параметр D удобно сравнивать для разных щелочных атомов. Из уравнения (4.21) и расчетов [124, 125] следует:

$$\frac{D}{10^{-12}} = \begin{matrix} & {}^{39,41}\text{K} & {}^{133}\text{Cs} & {}^{211}\text{Fr} \\ \begin{matrix} 39,41\text{K} & 133\text{Cs} & 211\text{Fr} \end{matrix} & -0.07 & -1.4 & -11.0, \end{matrix}$$

где учтено, что в работах [124, 125] использовались другие определения константы κ . Как и следовало ожидать, величина параметра D для франция примерно на порядок больше, чем для цезия. Согласно работам [40, 126] отношение P -нечетных амплитуд оптического перехода $ns \rightarrow (n+1)s$ для франция и цезия близко к 20. Это усиление включает рост слабого заряда ядра в 1.6 раза от цезия к францию. Можно ожидать, что и константа κ в уравнении (4.22) для франция больше, чем для цезия за счет роста анапольного момента $\sim A^{2/3}$.

4.3 Расчет P -нечетной амплитуды в цезии

Теперь мы переходим к обсуждению расчета P -нечетной амплитуды для перехода $6s_{1/2} \rightarrow 7s_{1/2}$ в цезии, которая была измерена с рекордной для атомной физики точностью в работах [2, 14] (см. формулу (4.13)). Расчеты этой амплитуды проводились многими авторами и подробно описаны в [1]. В конце 80-х, начале 90-х годов двум группам удалось выйти на точность расчета порядка 1% [36, 127].

Недавно Бенет и Вайман [14] провели сравнение расчетов различных наблюдаемых с результатами экспериментов для цезия и высказали предположение, что реальная точность расчетов P -нечетной амплитуды в 2.5 раза выше, чем утверждалось в оригинальных работах

[36, 127], и составляет 0.4%. Это позволило им дать следующее значение для слабого заряда ^{133}Cs :

$$Q_W = -72.06(28)_{\text{exprt}}(34)_{\text{theor}}. \quad (4.23)$$

Это значение на 2.5 стандартных отклонения отличается от предсказания стандартной модели (4.2).³ Публикация работы [14] вызвала целый ряд спекуляций о возможных отклонениях от стандартной модели, см., например, [15–18], и заставила теоретиков вернуться к расчетам P -нечетной амплитуды в цезии [128–131].

Детали вычислений. В этом разделе мы подробно опишем расчет [130], а обсуждение результатов отложим до раздела 4.5. Атом цезия имеет только один электрон поверх остова [$1s^2 \dots 5p^6$], поэтому используемый нами метод НК+МТВ для него практически совпадает со стандартной МТВ, которая использовалась в работах [36, 127]. Основное отличие нашего расчета заключалось в последовательном учете магнитной части брейтовского взаимодействия. Как отмечалось в разделе 2.7, для таких сингулярных операторов, как оператор слабого взаимодействия (4.6), необходимо учитывать брейтовские поправки не только на стадии дирак-фоковского расчета и при построении эффективного гамильтониана, но и при решении уравнений метода случайной фазы. Отметим, что впервые на это было обращено внимание в работе [128].

Для того, чтобы найти брейтовскую поправку мы повторили весь расчет два раза: первый раз в кулоновском приближении и второй — с включением магнитной части оператора Брейта V_B^1 . Напомним, что второй член в операторе (2.58) описывает запаздывание и примерно на порядок меньше первого. Его имеет смысл включать только при последовательном учете всех электромагнитных поправок этого порядка.

Наиболее естественным приближением для цезия является V^{N-1} . Из предыдущих расчетов известно, что здесь большую роль играют поправки высших порядков по остаточному взаимодействию. В самом деле, вклад МТВ в потенциал ионизации составляет 13%, в P -нечетную

³Если использовать оценку точности теории из оригинальных работ [36, 127], то отличие от стандартной модели составит всего 1.3 стандартных отклонения.

амплитуду — 22%, а в константы сверхтонкой структуры — даже более 60%. В нашем подходе полностью учтены лишь диаграммы второго порядка. Для учета высших порядков при вычислении матричных элементов остаточного взаимодействия $V'_{e,e}$ были введены экранировочные коэффициенты C_k [53]. Последние вычислялись как средние значения экранировки двухэлектронных кулоновских радиальных интегралов мультиполярности k . Такие коэффициенты приближенно описывают вставку поляризационного оператора в кулоновские линии диаграмм второго порядка.

Мы использовали следующие значения экранировочных коэффициентов:

$$C_0 = C_1 = 0.85, \text{ и } C_k = 1 \text{ для } k \geq 2. \quad (4.24)$$

Энергии бракнеровских орбиталей, вычисленных с такими коэффициентами, совпадают с экспериментальными с однопроцентной точностью. Еще более хорошее согласие с экспериментом получается, если ввести сдвиг δ при вычислении оператора собственной энергии $\sigma(\varepsilon + \delta)$, как это предлагалось в разделе 2.5.3. Такие же сдвинутые энергии использовались и при решении уравнений метода случайной фазы. Введение сдвигов δ привело к изменению электронных энергий на 1%, констант сверхтонкой структуры — на 1%–2% и практически не изменило $E1$ -амплитуды. Наконец, P -нечетная амплитуда возросла на 1%.

Расчеты проводились с эффективными операторами, которые включали все перечисленные в разделе 2.6 поправки (разумеется, для цезия $A_{\text{sbt}} = A_{\text{tp}} = 0$). В расчете P -нечетной амплитуды мы пренебрегли поправкой типа “двойного” структурного излучения, где и $E1$ -амплитуда, и P -нечетный оператор находятся на внутренних линиях. В работах [36, 127] было показано, что эта поправка очень мала.

Численные результаты. P -нечетная амплитуда $6s \rightarrow 7s$ перехода имеет вид:

$$E1_{\text{PNC}}(6s, 7s) = \sum_n \left(\frac{\langle 7s_j, m | E1 | np_j, m \rangle \langle np_j, m | H_P | 6s_j, m \rangle}{\varepsilon_{6s_j} - \varepsilon_{np_j}} + \frac{\langle 7s_j, m | H_P | np_j, m \rangle \langle np_j, m | E1 | 6s_j, m \rangle}{\varepsilon_{7s_j} - \varepsilon_{np_j}} \right), \quad (4.25)$$

где $j = |m| = 1/2$. Она чувствительна как к энергетическому спектру, так и к матричным элементам операторов $E1$ и H_P . Первый из них зависит от волновой функции на больших расстояниях, а второй — на малых. Поэтому тестовые расчеты должны проверять все эти атомные характеристики.

Таблица 4.2: Энергии связи нижних уровней Cs (а.е.). Колонки ХФ и БО соответствуют хартри-фоковскому и бракнеровскому приближениям. Колонка ОЭ соответствует бракнеровскому приближению с собственной энергией, вычисленной при оптимальных энергиях: $\varepsilon(6s) = -0.22$, $\varepsilon(7s) = -0.15$ и $\varepsilon(np) = -0.10$. Наконец, мы приводим брейтовскую поправку для бракнеровского приближения.

	ХФ	БО	ОЭ	Брейт	Экспер.
$6s_{1/2}$	0.12737	0.14424	0.14312	0.00002	0.14310
$6p_{1/2}$	0.08562	0.09226	0.09217	-0.00004	0.09217
$6p_{3/2}$	0.08379	0.08967	0.08959	-0.00001	0.08965
$7s_{1/2}$	0.05519	0.05869	0.05864	0.00000	0.05865
$7p_{1/2}$	0.04202	0.04389	0.04386	-0.00001	0.04393
$7p_{3/2}$	0.04137	0.04305	0.04303	0.00000	0.04310

В таблицах 4.2 и 4.3 собраны результаты для энергий и сверхтонких констант нижних уровней цезия на разных этапах расчетов. Для ядра использовалась модель шара радиуса 6.20 фм с равномерно распределенным зарядом и намагниченностью.

Брейтовские поправки к $E1$ амплитудам и скалярным поляризуемостям оказались в большинстве случаев не более 0.1%. Последние можно использовать для определения штарковского сдвига $\delta\nu_{6s,7s}$ для

Таблица 4.3: Константы сверхтонкой структуры ^{133}Cs (МГц). Обозначения те же, что в таблице 4.2.

	ХФ	МТВ	ОЭ	Брейт	Теория	Экспер.
$6s_{1/2}$	1424	2349	-52	+5.0	2302	2298
$6p_{1/2}$	160.9	298.9	-5.2	-0.2	293.5	292
$6p_{3/2}$	23.9	53.5	-2.3	-0.0	51.2	50.3
$7s_{1/2}$	391.4	546.8	-0.8	+0.8	546.8	546
$7p_{1/2}$	57.6	94.2	-0.2	-0.0	94.0	94.3
$7p_{3/2}$	8.6	17.1	-0.0	-0.0	17.1	...

Таблица 4.4: Расчеты P -нечетной амплитуды перехода $E1_{\text{PNC}}(6s \rightarrow 7s)$ в единицах $i \cdot 10^{-11} Q_W / (-N)$ а.е.

		ХФ	МТВ	ОЭ	Брейт	Результат
Dzuba <i>et al.</i>	[36]				...	-.908
Blundell <i>et al.</i>	[127]		-.907		.002	-.905
Derevianko	[128]				.008	
Kozlov <i>et al.</i>	[130]	-.742	-.896	-.905	.004	-.901
Dzuba <i>et al.</i>	[131]	-.739	-.907		.005	-.902

$6s \rightarrow 7s$ перехода в $\Gamma_{\text{ц}} / (\text{В}/\text{см})^2$:

$$\delta\nu_{6s,7s} = \begin{cases} .7268 & \text{без Брейта,} \\ .7259 & \text{с Брейтом,} \\ .7223 & \text{теория [127],} \\ .7262(8) & \text{эксперимент [132].} \end{cases} \quad (4.26)$$

Брейтовская поправка к векторной штарковской амплитуде $\beta_{6s,7s}$ более важна по той причине, что эта амплитуда обращается в нуль в нерелятивистском приближении:

$$\beta_{6s,7s} = \begin{cases} 27.17 & \text{без Брейта,} \\ 26.89 & \text{с Брейтом,} \\ 27.0(2) & \text{теория [127],} \\ 27.02(8) & \text{эксперимент [132].} \end{cases} \quad (4.27)$$

В эксперименте [132] амплитуда β измерялась по отношению к сверхтонкой $M1$ -амплитуде. Дзюба и Фламбаум заметили [133], что последняя может быть немного меньше, чем предполагалось в работе [132], и дали немного другое “экспериментальное” значение: $\beta = 26.96(5)$, которое еще лучше согласуется с нашим расчетом.

Наши результаты для P -нечетной амплитуды приведены в таблице 4.4; там же даны результаты расчетов других групп. Следуя работам [119, 128], мы ввели поправку -0.1% , которая учитывает отличие нейтронного и протонного радиусов ядра цезия. Немного большая поправка следует из ядерного расчета [134].

Из таблицы 4.4 видно, что *ab initio* расчет отличается на 1% от расчета с эффективными операторами, взятыми при оптимальных энергиях, т.е. P -нечетная амплитуда менее чувствительна к вариациям энергии при вычислении $\sigma(\varepsilon)$ и при решении уравнений метода случайной фазы, чем сверхтонкие константы. Поэтому мы считаем, что

неопределенность, связанная с этой подгоночной процедурой, в данном случае меньше.

В приближении Дирака-Кулона наши результаты хорошо согласуются с работами [36, 127]. Полученная нами брейтовская поправка к P -нечетной амплитуде в два раза меньше, чем у Деревянко, но мы хорошо согласуемся с Дзюбой и др. (см. таблицу 4.4). Расхождение с Деревянко объясняется тем, что он не проводил независимого расчета, а вычислял брейтовскую поправку к результатам [36, 127]. При этом он ошибочно считал, что в этих работах энергии подгонялись полуэмпирически, и поэтому не учитывал брейтовские поправки к энергиям. Если эти поправки учесть, то его результаты оказываются близки к полученным в работах [130, 131].

Сравнение численных результатов из таблиц 4.2, 4.3 и из уравнений (4.26) и (4.27) показывает, что энергии, штарковский сдвиг $\delta\nu$ и даже штарк-индуцированная амплитуда β находятся в очень хорошем согласии с экспериментом. В то же время, точность расчета сверхтонких констант для уровней $6s$ and $6p_{1/2}$ оказывается существенно хуже. Для того, чтобы улучшить эти константы, нам пришлось использовать сдвиг δ в качестве подгоночного параметра. При этом каждая из констант изменилась примерно на 2%. Причина менее высокой точности расчетов тут очевидна: МТВ поправки для $A(6s)$ и $A(6p_{1/2})$ составляют 65% и 81%. В то же время, МТВ поправка к P -нечетной амплитуде составляет всего лишь 22%, и подгоночная процедура меняет ее на 1%. Исходя из этого, мы оцениваем точность учета корреляционных эффектов для P -нечетной амплитуды в 0.5%.

Приведенная выше оценка не учитывает неопределенностей, связанных с ядерной структурой и с квантово-электродинамическими (КЭД) эффектами. Мы вернемся к обсуждению этих поправок к амплитуде $E1_{\text{PNC}}(6s \rightarrow 7s)$ в цезии после того, как опишем аналогичный расчет для таллия.

4.4 Расчет P -нечетной амплитуды в таллии

Таллий является вторым по простоте атомом, в котором наблюдалось несохранение четности (см. уравнение (4.19)). В этом разделе мы опишем расчет P -нечетной амплитуды перехода $6p_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$, для кото-

рого проводился эксперимент, а в следующем разделе посмотрим, как эксперименты в цезии и таллии согласуются с предсказаниями стандартной модели.

Детали расчета. В отличие от цезия, в таллии три валентных электрона, корреляции между которыми велики, и нам необходимо использовать в полном объеме изложенный в главах 2 и 3 метод НК+МТВ. Расчет P -нечетной амплитуды в таллии похож на расчеты поляризуемостей и штарк-индуцированных амплитуд в барии и иттербии, которые описаны в разделах 3.5 и 3.6.

Дополнительное усложнение по сравнению с барием и иттербием заключается в том, что наряду с одно- и двухэлектронными диаграммами, в таллии имеются и трехэлектронные диаграммы, изображенные на Рис. 2.6. По комбинаторным причинам число таких диаграмм очень велико, что делает их учет крайне трудным. К счастью, для таллии эти диаграммы малы [52]. Если ими пренебречь, то эффективный гамильтониан для валентных электронов является двухчастичным оператором, что не только существенно уменьшает число диаграмм, но также делает матрицу гамильтониана разреженной. Это облегчает ее хранение и диагонализацию.

Как мы видели выше на примере цезия, брейтовские поправки к слабой амплитуде оказались заметно больше, чем предполагалось раньше [127]. Поскольку заряд ядра таллии еще больше, чем у цезия, брейтовские поправки тут могут быть еще важнее. Поэтому мы снова проводим все расчеты с учетом магнитной части оператора Брейта [135]. Начальное приближение строится на основе уравнений Дирака-Фока для основного состояния иона Tl^+ , что соответствует V^{N-1} приближению.

Мы пользуемся разными базисами для решения валентной задачи методом НК и для расчета диаграмм методом МТВ. Это позволяет улучшить сходимость НК и уменьшить размер матрицы гамильтониана. Валентные и остовные орбитали в обоих базисах получаются численным решением уравнений Дирака-Фока на радиальной сетке. Виртуальные орбитали для НК строятся методом, предложенным в работах [26, 27], а для МТВ использовались виртуальные орбитали, построенные из B -сплайнов [28]. После того, как эти два базиса были

построены, на каждом из них был диагонализирован оператор Дирака-Фока с учетом магнитной части оператора Брейта.

Как уже отмечалось в разделе 2.5.3, наилучшее согласие расчетного спектра с экспериментом получается если эффективный гамильтониан вычисляется для энергии -1.64 а.е. То обстоятельство, что для всех уровней эффективный гамильтониан берется при одной и той же энергии облегчает использование метода неоднородного уравнения Штенхеймера.

Таблица 4.5: Спектр таллия в кулоновском (К) и брейтовском (Б) приближениях. Трехэлектронная энергия основного состояния $|E_{\text{val}}|$ соответствует сумме первых трех потенциалов ионизации. Для остальных уровней приведены частоты переходов Δ . Эффективный гамильтониан вычислялся для энергии $E_{\text{val}} = -1.64$ а.е.

		НК+МТВ		Теория			Экспер.
		К	Б	[136]	[31]	[137]	[66, 138]
$6p_{1/2}$	$ E_{\text{val}} $ (а.е.)	2.0742	2.0720				2.0722
$6p_{3/2}$		7925	7836	7710	8065	7567	7793
$7s_{1/2}$		26583	26455	26456		26178	26478
$7p_{1/2}$	Δ (1/см)	34193	34087			33999	34160
$7p_{3/2}$		35215	35098			34981	35161
$6d_{3/2}$		36363	36208		42906	35826	36118
$6d_{5/2}$		36469	36321		41929	35945	36200

Тестовые расчеты спектра и наблюдаемых. Как и в случае цезия мы начинаем с расчетов спектра, сверхтонких констант, $E1$ -амплитуд и поляризуемостей, результаты которых собраны в таблицах 4.5 – 4.8. Эти расчеты несколько отличаются от опубликованных в работах [52, 53]. В частности, предыдущие расчеты проводились в кулоновском приближении. В таблице 4.5 приведены энергии, полученные как в кулоновском, так и в брейтовском приближении. Видно, что брейтовские поправки к тонкой структуре довольно велики, особенно для основного состояния, и их учет существенно улучшает расщепления $6p_{1/2}$ – $6p_{3/2}$ и $7p_{1/2}$ – $7p_{3/2}$. Так же улучшается и общее согласие с экспериментом, хотя и не столь радикально. Отметим, что близкие по точности результаты для спектра таллия были получены в работе [136] методом связанных кластеров, где также учитывалось брейтовское взаимодействие.

В таблицах 4.6 и 4.7 даны результаты расчетов констант СТС и

Таблица 4.6: Константы сверхтонкой структуры для ^{205}Tl (МГц). В первый ряд соответствует приближению Дирака-Фока, а далее даны поправки, описанные в тексте.

	$A_{6p_{1/2}}$	$A_{6p_{3/2}}$	$A_{7s_{1/2}}$	$A_{7p_{1/2}}$	$A_{7p_{3/2}}$	$A_{6d_{3/2}}$	$A_{6d_{5/2}}$
ДФ	17339	1291	7579	1940	187	21	9
НК	924	-1369	3799	-102	112	-185	391
H_{eff}	3428	-45	765	331	-56	114	-226
A_{RPA}	959	359	1031	103	73	5	15
A_{σ}	-1071	-31	-269	-92	-9	3	-5
A_{sbt}	-1389	-161	-75	-113	-19	-19	-8
A_{tp}	1731	120	-22	133	4	21	7
A_{SR}	209	88	-29	14	6	-1	0
Норм.	-467	-4	-113	-20	-3	0	0
Сумма	21663	248	12666	2193	295	-41	183
Теория ¹	21760	-1919	12470	2070	195		
Теория ²	21300	339	12760				
Теория ³	21623	264	12307	2157	315	-35	184
Экспер.	21311	265	12297	2155	309	-43	229

Ссылки: ¹ [58], ² [71], ³ [53].

дипольных амплитуд. В первой из них приведены все основные поправки к исходному приближению Дирака-Фока. В этом расчете учтено структурное излучение, которое вычислялось в одноэлектронном расчете [139], но было опущено в предыдущем трехэлектронном [53]. Наиболее важными оказываются поправки от замены валентного гамильтониана на эффективный (H_{eff}), метода случайной фазы (A_{RPA}) и бракнеровская (A_{σ}). Еще две большие поправки — вычитательная (A_{sbt}) и двухчастичная (A_{tp}) почти полностью сокращают друг друга.

Легко видеть, что приближение Дирака-Фока неплохо работает только для констант СТС уровней $6p_{1/2}$ и $7p_{1/2}$, тогда как для некоторых других констант оно дает либо неправильный порядок величины, либо неправильный знак. Не удивительно, что это сказывается на точности окончательных результатов. Если для уровней $np_{1/2}$ отличие от эксперимента составляет менее 2%, то для уровня $7s$ ошибка равна 3%, а для других уровней она еще больше. В действительности представляется удивительным, что метод НК+МТВ неплохо работает даже там, где исходное приближение оказывается абсолютно не удовлетворительным.

МТВ поправки к $E1$ -амплитудам в калибровке длины много мень-

Таблица 4.7: Приведенные матричные элементы для $E1$ -амплитуд в калибровке длины (а.е.) в сравнении с экспериментом и другими расчетами.

	ДФ	НК	НК+МТВ	Теория	Экспер.
$6p_{1/2} \rightarrow 7s_{1/2}$	2.049	1.863	1.77	1.72 ¹ 1.78 ²	1.81(2) ³
$\rightarrow 6d_{3/2}$	2.722	2.454	2.30	2.39 ¹	2.30(9) ³
$6p_{3/2} \rightarrow 7s_{1/2}$	3.966	3.466	3.35	3.18 ¹ 3.31 ²	3.28(4) ³
$\rightarrow 6d_{3/2}$	1.633	1.472	1.40	1.39 ¹	1.38(7) ³
$\rightarrow 6d_{5/2}$	4.840	4.292	4.08		4.0(2) ³ 3.8(2) ⁴
$7p_{1/2} \rightarrow 7s_{1/2}$	6.618	6.152	5.96		5.87(8) ⁵
$\rightarrow 6d_{3/2}$	11.980	10.874	10.86		
$7p_{3/2} \rightarrow 7s_{1/2}$	8.794	8.252	7.98		7.88(11) ⁵
$\rightarrow 6d_{3/2}$	5.395	4.887	4.90		
$\rightarrow 6d_{5/2}$	16.300	14.799	14.88		

Ссылки: ¹ [139], ² [71], ³ [140, 141], ⁴ [142], ⁵ [143].

ше, а окончательные значения много ближе к дирак-фоковским. Для оптических переходов в нейтральных атомах V -калибровка обычно менее устойчива, и мы не приводим соответствующие результаты в таблице 4.7. Достаточно точные экспериментальные данные имеются только для переходов $np_j \rightarrow 7s$, для которых различие теории и эксперимента не превышает 2%. Принимая во внимание малость МТВ поправок к $E1$ -амплитудам, мы полагаем, что характерная точность теории здесь во всяком случае не хуже 2%.

Еще одной проверкой теории может служить расчет тензорной поляризуемости уровня $6p_{3/2}$, которая была аккуратно измерена в работе Голда [144] (см. таблицу 4.8). Валентный вклад в эту поляризуемость был найден из решения неоднородного уравнения с эффективным оператором для дипольного момента, а остовный вклад вычислялся прямым суммированием в приближении случайной фазы. При этом из суммы по промежуточным состояниям исключались заполненные валентные орбитали. Соответствующая поправка дана в столбце таблицы 4.8, обозначенном $\delta_{\text{Остов}}$. Отличие от эксперимента в 3.3% для $\alpha_2(6p_{3/2})$ согласуется с нашей оценкой точности расчета $E1$ -амплитуд.

В приведенных выше расчетах не учитывались трехчастичные поправки к эффективному гамильтониану. Соответствующие диаграммы

Таблица 4.8: Поляризуемости уровней $6p_j$ таллия в а.е. Выделены валентные и остовные вклады. В колонке “ δ Остов.” приведено изменение остовой поляризуемости за счет того, что некоторые валентные орбитали заполнены.

	Валент.	Остов.	δ Остов.	Теория	Экспер. [144]
$\alpha_0(6p_{1/2})$	43.47	6.23	-0.51	49.2	
$\alpha_0(6p_{3/2})$	73.79	6.23	-0.48	79.6	
$\alpha_2(6p_{3/2})$	-25.04	0	0.06	-25.0	-24.2(3)

Таблица 4.9: $E1_{\text{PNC}}$ амплитуда перехода $6p_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ для ^{205}Tl в единицах $i \cdot 10^{-11}(-Q_W/N)$ а.е.

Правая часть:	$H_P 6p_{1/2}\rangle$	$H_P 6p_{3/2}\rangle$
НК	-34.20	-29.88
Поправки:		
H_{eff} & RPA	-7.26	+0.01
бракнеровская	+1.29	+1.12
вычитательная	+1.03	+0.77
двухчастичная	-0.29	-0.53
структур. излуч.	-0.04	-0.02
остовный вклад	-0.16	+0.06
Сумма		-68.1
Нормировка		+1.4
Результат		-66.7

сильно подавлены за счет малого перекрывания между валентными и остовными функциями [52]. Мы рассчитали эти диаграммы для небольшого набора основных конфигураций и убедились, что поправки к энергиям уровней составляют $\sim 10^{-4}$ а.е., а поправки к константам СТС не превышают нескольких МГц. Поэтому мы пренебрегли трехчастичными вкладами в остальных расчетах.

P -нечетная амплитуда. Расчет амплитуды $E1_{\text{PNC}} 6p_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ перехода аналогичен расчету поляризуемости. Во-первых, мы должны построить эффективный оператор $H_{P,\text{eff}}$, соответствующий взаимодействию (4.6), как это делалось для операторов сверхтонкого взаимодействия и дипольного момента. Для этого требуется решить уравнения метода случайной фазы и вычислить бракнеровскую ($H_{P,\sigma}$), вычитательную ($H_{P,\text{sbt}}$) и двухчастичную ($H_{P,\text{tp}}$) поправки, а также поправку на структурное излучение ($H_{P,\text{SR}}$).

После того, как построены эффективные операторы, необходимо

решить два неоднородных уравнения:

$$(E_{6p_{1/2}} - H_{\text{eff}})\Psi_{6p_{1/2},m}^{(P)} = H_{P,\text{eff}}|\Psi_{6p_{1/2},m}\rangle, \quad (4.28)$$

$$(E_{6p_{3/2}} - H_{\text{eff}})\Psi_{6p_{3/2},m}^{(P)} = H_{P,\text{eff}}|\Psi_{6p_{3/2},m}\rangle. \quad (4.29)$$

После этого амплитуда $E1_{\text{PNC}}(6p_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2})$ вычисляется с помощью (эффективного) оператора дипольного момента $\mathbf{D} = -e\mathbf{r}$:

$$E1_{\text{PNC}} = \langle \Psi_{6p_{3/2}}^{(D)} || D_{\text{eff}} || \Psi_{6p_{1/2}}^{(P)} \rangle + \langle \Psi_{6p_{3/2}}^{(P)} || D_{\text{eff}} || \Psi_{6p_{1/2}} \rangle. \quad (4.30)$$

Вместо того, чтобы решать уравнения (4.28) и (4.29), можно решить неоднородные уравнения с оператором $D_{\text{eff},0}$ в правой части. Тогда приведенный матричный элемент P -нечетной амплитуды можно получить следующим образом:

$$E1_{\text{PNC}} = \frac{\langle \Psi_{6p_{3/2}}^{(D)} | H_{P,\text{eff}} | \Psi_{6p_{1/2}} \rangle + \langle \Psi_{6p_{3/2}} | H_{P,\text{eff}} | \Psi_{6p_{1/2}}^{(D)} \rangle}{(-1)^{\frac{3}{2}-m} \begin{pmatrix} \frac{3}{2} & 1 & \frac{1}{2} \\ -m & 0 & m \end{pmatrix}}, \quad (4.31)$$

Уравнения (4.30) и (4.31) должны давать одинаковые результаты, и их сравнение может служить проверкой численной точности расчетов. С другой стороны, учет двухчастичных поправок к оператору $H_{P,\text{eff}}$ удобнее проводить с помощью уравнения (4.31), тогда как двухчастичные поправки к оператору D_{eff} проще учитывать в уравнении (4.30). В таблице 4.9 приведены результаты расчетов с помощью уравнений (4.28) — (4.31).

Как и в случае поляризации, уравнения (4.28) и (4.29) не учитывают суммирования по основным промежуточным состояниям. Эта сумма вычислялась явно в рамках приближения случайной фазы, и соответствующий вклад также приведен в таблице 4.9.

В описанном здесь расчете последовательно учтена магнитная часть оператора Брейта. Вычленить соответствующую поправку достаточно трудно: для этого надо повторить все вычисления в кулоновском приближении. Расчет для таллия весьма трудоемкий, поэтому мы провели такое сравнение только на стадии НК. На этом этапе брейтовская поправка составила примерно -0.5% . По аналогии с цезием мы полагаем, что полная поправка может быть примерно вдвое больше, т.е. $\sim 1\%$. Эффекты запаздывания, которыми мы пренебрегли, должны быть в несколько раз меньше. Другие КЭД поправки будут обсуждаться в разделе 4.5.

Степень несохранения четности \mathcal{R} . Наше окончательное значение P -нечетной амплитуды перехода $6p_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ хорошо согласуется с наиболее точным из предыдущих расчетов [139] (ссылки на более ранние расчеты можно найти в монографии [1]):

$$\frac{E1_{\text{PNC}}}{i 10^{-11}(-Q_W/N)} = \begin{cases} -(66.7 \pm 1.7) & \text{работа [135]} \\ -(66.1 \pm 2.0) & \text{Дзюба и др. [139]} \end{cases} \quad (4.32)$$

Экспериментально измерялась степень несохранения четности \mathcal{R} , которая задается уравнением (4.15). Для ее определения необходимо вычислить $M1$ -амплитуду перехода $6p_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$. Мы вычислили ее двумя различными способами [135]. Во-первых, мы рассчитали ее методом НК+МТВ с использованием эффективного гамильтониана второго порядка. Во-вторых, мы проделали расчет в рамках чистого метода МТВ с учетом первых трех порядков:

$$M1 = \begin{cases} 4.145 \cdot 10^{-3} \text{ а.е.} & \text{НК+МТВ-II,} \\ 4.149 \cdot 10^{-3} \text{ а.е.} & \text{МТВ-III.} \end{cases} \quad (4.33)$$

Эти расчеты учитывают разные корреляционные поправки, но дают очень близкие результаты. В целом, амплитуды разрешенных $M1$ -переходов весьма стабильны и вычисляются достаточно надежно. Экспериментальное значение этой амплитуды следует из измерений квадрупольной амплитуды $E2$ [145] и отношения (4.17) [122]:

$$\left. \begin{array}{l} E2 = 13.29(3) \\ \chi = 0.2387(40) \end{array} \right\} \Rightarrow M1 = 4.16(7) 10^{-3}, \quad (4.34)$$

что согласуется с нашим расчетом (4.33).

Оценка точности учета электронных корреляций. Наиболее существенная теоретическая ошибка в расчетах таких атомов, как Tl, связана с неучтенными членами высших порядков по остаточному взаимодействию. Метод эффективных операторов позволяет учесть некоторые важные члены высших порядков МТВ. Корреляции валентных электронов между собой учитываются непertурбативным методом НК. В дополнение к этому диагонализуя эффективный гамильтониан, мы учитываем бракнеровские и экранировочные поправки во всех порядках. Еще одна бесконечна цепочка диаграмм учитывается

при решении уравнений метода случайной фазы. Тем не менее, уже в третьем порядке МТВ имеются члены, которые не учтены в рамках метода НК+МТВ.

Как уже неоднократно говорилось выше, для нейтральных атомов остаточное взаимодействие в общем случае не является малым. По этой причине крайне трудно оценить точность того или иного приближения, исходя из чисто теоретических соображений. Поэтому мы провели набор тестовых расчетов, описанных выше. Из них следует, что даже для СТС, где поправки МТВ весьма велики, точность расчета больших констант составляет 2 – 3%, а для $E1$ -амплитуд она лучше, чем 2%. Из таблицы 4.9 видно, что МТВ поправки к P -нечетной амплитуде относительно малы. Поэтому мы оцениваем ошибку, связанную с пренебрежением высшими порядками МТВ, примерно в 2%.

Как и в случае цезия, приведенные выше рассуждения относятся только к точности учета электронных корреляций и не касаются других потенциальных источников ошибок. Последние включают неучтенные КЭД эффекты и неопределенности, связанные с неточным знанием ядерной структуры. Обсуждение этих вопросов проводится в следующем разделе.

4.5 Проверка стандартной модели в низкоэнергетическом пределе

Оценка точности теории представляет одну из наиболее сложных и ответственных составляющих расчета. Необходимо учитывать как совпадение теории и эксперимента для возможно более широкого спектра наблюдаемых, так и чисто теоретические соображения и оценки неучтенных эффектов.

КЭД поправки к P -нечетной амплитуде. КЭД поправки к сверхтонкой структуре атома обсуждались в работах [71–73]. Там же затрагивался вопрос о неопределенности, связанной с распределением намагниченности внутри ядра. Авторы пришли к выводу, что для атома с $Z \approx 55$ имеется несколько поправок к СТС порядка 0.1–0.3%.

Основные радиационные поправки к P -нечетному взаимодействию соответствуют очень малым расстояниям и должны вычисляться в рам-

ках электрослабой теории. Именно эти поправки представляют интерес для проверки стандартной модели. Их можно учесть за счет переопределения слабого заряда ядра Q_W в операторе (4.6). В низшем порядке $Q_W^{(0)}$ имеет вид:

$$Q_W^{(0)} = -N + Z(1 - 4 \sin^2 \theta_W) = \begin{cases} -73.87, & {}^{133}\text{Cs}, \\ -117.9, & {}^{205}\text{Tl}, \end{cases} \quad (4.35)$$

где N и Z — числа нейтронов и протонов в ядре, а для угла Вайнберга θ_W взято его значение в Z -полюсе, которое известно с наивысшей точностью [19]. Учет радиационных поправок в частности предполагает пересчет θ_W на нулевую энергию. С учетом радиационных поправок слабые заряды цезия и таллия даются уравнениями (4.2) и (4.3).

В тяжелых атомах имеются дополнительные радиационные поправки, которые определяются большими расстояниями и могут вычисляться в рамках квантовой электродинамики [146, 147]. В первую очередь сюда относятся эффекты вакуумной поляризации и собственной энергии электрона. Для водородоподобного иона первый из них оценен в работе [147]: для $Z \approx 55$ поправка составляет 0.4%, а для $Z \approx 80$ — 0.9%. Несколько меньшие радиационные поправки получены в работе [146], где рассматривались нейтральные атомы. В обеих этих работах не рассматривались эффекты экранировки радиационных поправок для валентных электронов за счет поляризации остова.

Недавно было показано, что для брейтовского взаимодействия такая экранировка может уменьшить поправку в несколько раз [59, 130, 131]. Поэтому приведенные выше результаты могут служить только весьма грубой оценкой сверху радиационных поправок для P -нечетных амплитуд в цезии и таллии. В первом случае они могут составлять до 0.4%, а во втором — до 0.9%. По порядку величины эти оценки близки к величине брейтовских поправок. В более аккуратном расчете радиационных эффектов необходимо учитывать как эффекты поляризации остова, так и полный оператор Брейта, зависящий от частоты. Такой расчет пока не представляется возможным, и мы вынуждены ограничиться приведенными выше оценками.

Учет ядерной структуры. P -нечетная амплитуда чувствительна к распределениям протонов и нейтронов в ядре: первое определяет

электронную волновую функцию внутри ядра, а второе — распределение слабого заряда в ядре. Мы использовали модель равномерно заряженного ядра, размер которого определяется по экспериментальным среднеквадратичным радиусам. Так, для ^{205}Tl $r_{\text{rms}} = 5.470(5)$ fm [148].

Эта модель предполагает, что (i) протонный и нейтронный радиусы ядра совпадают друг с другом: $r_{\text{N}}^{(p)} = r_{\text{N}}^{(n)} = r_{\text{N}}$, и (ii) ядро имеет резкий край. Оба этих предположения в общем случае неверны. Поэтому важно оценить возможную ошибку от такого упрощения. Это недавно было сделано в работах [119, 149]:

$$\frac{\delta E1_{\text{PNC}}}{E1_{\text{PNC}}} \approx -0.39 \frac{\delta r_{\text{N}}}{r_{\text{N}}} - 0.14 \frac{r_{\text{N}}^{(n)} - r_{\text{N}}^{(p)}}{r_{\text{N}}} + 0.03\eta, \quad (4.36)$$

$$\eta = \frac{21}{25} \frac{\langle r_{\text{N}}^4 \rangle}{\langle r_{\text{N}}^2 \rangle^2} - 1. \quad (4.37)$$

Первые два члена в выражении (4.36) дают зависимость P -нечетной амплитуды от радиуса ядра r_{N} и от разницы $r_{\text{N}}^{(n)} - r_{\text{N}}^{(p)}$. В настоящее время нет достоверных экспериментальных данных о нейтронных радиусах ядер. Теория предсказывает, что для тяжелых ядер $r_{\text{N}}^{(n)} - r_{\text{N}}^{(p)} \approx 0.1 - 0.3$ fm [149]. Параметр η определен так, что он обращается в нуль для равномерного распределения заряда в ядре [119], поэтому последний член в уравнении (4.36) описывает зависимость от деталей ядерной структуры. Для реальных ядер η может быть порядка 0.1 [149].

Подставляя числа в уравнение (4.36), мы получаем поправку к P -нечетной амплитуде в использованном приближении:

$$\frac{\delta E1_{\text{PNC}}}{E1_{\text{PNC}}} \approx -0.003 \quad (2). \quad (4.38)$$

Видно, что эта поправка пренебрежима для таллия, где точность атомной теории составляет 2%, но может быть более существенна для цезия. Для последнего эта поправка оценивалась в работах [128, 134], где были получены близкие величины $-0.001 \div -0.003$.

Сравнение атомных экспериментов со стандартной моделью.

Посмотрим, как атомные эксперименты по измерению P -нечетных амплитуд в цезии и таллии согласуются с предсказаниями стандартной модели. Для цезия точность атомной теории составляет 0.5%. Это

сравнимо с оценками для КЭД и ядерных поправок. Полная теоретическая ошибка составляет около 1% [130]. С учетом этого, из экспериментального значения (4.13) следует, что слабый заряд цезия равен:

$$Q_W(^{133}\text{Cs}) = -72.5(3)_{\text{expt}}(7)_{\text{theor}}. \quad (4.39)$$

Для таллия мы используем теоретическое значение $M1$ -амплитуды (4.33) и величину слабого заряда, которую дает стандартная модель (4.3), чтобы получить значение степени несохранения четности \mathcal{R} :

$$\mathcal{R}(Q_W = -116.7) = -15.2(4) \cdot 10^{-8}. \quad (4.40)$$

Здесь основная ошибка связана с атомным расчетом. КЭД поправки как минимум в два раза меньше, а ядерные поправки еще меньше. Сравнивая расчетное (4.40) и экспериментальное (4.19) значения для \mathcal{R} , получаем для слабого заряда ^{205}Tl следующую величину:

$$Q_W(^{205}\text{Tl}) = -114(1)_{\text{expt}}(3)_{\text{theor}}. \quad (4.41)$$

Итак, атомная физика дает для слабых зарядов цезия и талли величины (4.39) и (4.41), которые надо сравнить с предсказанием стандартной модели (4.2) и (4.3):

$$Q_W^{\text{SM}}(^{133}\text{Cs}) = -73.09(3), \quad Q_W^{\text{SM}}(^{205}\text{Tl}) = -116.7(1).$$

Видно, что значимого расхождения со стандартной моделью нет ни в том, ни в другом случае. Оба центральных значения в (4.39) и (4.41) меньше по абсолютной величине, чем дает стандартная модель. Для обоих атомов учет брейтовского взаимодействия приближает атомное значение к стандартной модели. Весьма вероятно, что и другие поправки, о которых речь шла выше, имеют одинаковый знак для обоих атомов.

Отметим, что аналогичные выводы содержатся и в работах [128, 131]. Таким образом, утверждение работы [14] о том, что цезиевый эксперимент находится в противоречии со стандартной моделью в настоящее время не находит подтверждения.

4.6 Коэффициенты усиления ЭДМ электрона в молекулах ВаF и YbF

Ab initio расчеты тяжелых молекул много сложнее атомных и подавляющее их число проводится в приближении замороженного остова.

Кроме того, обычно используются достаточно короткие базисные наборы. Как мы видели в атомных расчетах, эффекты поляризации остова очень существенны при расчете сверхтонких констант и P -нечетных эффектов. Оператор взаимодействия ЭДМ электрона с электрическим полем тоже достаточно сингулярен и корреляционные эффекты с внутренними оболочками для него не менее важны.

Поэтому традиционные методы молекулярных расчетов не подходят для вычисления молекулярных коэффициентов усиления ЭДМ электрона. Метод эффективных операторов, который применялся выше для атомных расчетов, позволяет эффективно учесть валентно-остовные корреляции в любой квантовой системе, имеющей выраженную оболочечную структуру. Он также легко объединяется с методом эффективного потенциала, который часто используется для упрощения расчетов молекул, содержащих тяжелые атомы. В этом разделе описываются расчеты, сочетающие оба этих метода.

ЭДМ электрона. В случае наличия у электрона ЭДМ:

$$\mathbf{d}_e = d_e \gamma_0 \boldsymbol{\Sigma}, \quad \boldsymbol{\Sigma} \equiv \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma} & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\sigma} \end{pmatrix}, \quad (4.42)$$

в электронном гамильтониане появляется член, описывающий взаимодействие ЭДМ с электрическим полем, которое удобно записать в виде суммы внешнего (лабораторного) и внутреннего (молекулярного) полей:

$$H_d = -\mathbf{d}_e (\mathbf{E}_{\text{ext}} + \mathbf{E}_{\text{int}}). \quad (4.43)$$

В силу хорошо известной теоремы Шиффа, в нерелятивистском пределе это взаимодействие не дает линейной по внешнему полю \mathbf{E}_{ext} поправки к энергии — молекула поляризуется так, что полное поле на каждом электроны обращается в нуль. Теорема Шиффа нарушается при учете релятивистских поправок. Имеет смысл переписать оператор (4.43) так, чтобы выделить из него часть, нарушающую теорему Шиффа [1]:

$$H'_d = -d_e (\gamma_0 - 1) \boldsymbol{\Sigma} \mathbf{E}. \quad (4.44)$$

Этот оператор действует *только* на малые компоненты дираковских биспиноров и обращается в нуль в нерелятивистском приближении.

Тем самым теорема Шиффа учитывается автоматически. Кроме того, матричный элемент этого оператора для постоянного внешнего поля \mathbf{E}_{ext} крайне мал, и им можно пренебречь. Вводя молекулярный потенциал $\mathbf{E}_{\text{int}} = -\nabla U$, получаем окончательный вид оператора взаимодействия ЭДМ электрона с молекулярным полем в виде:

$$H'_d = d_e(\gamma_0 - 1)\Sigma\nabla U. \quad (4.45)$$

Спин-вращательный гамильтониан. Для описания спиновых и вращательных степеней свободы удобно использовать спин-вращательный гамильтониан H_{SR} . Интересующие нас молекулы имеют один неспаренный электрон со спином \mathbf{S} и основное состояние ${}^2\Sigma_{\frac{1}{2}}$. Для такого случая оператор H_{SR} имеет следующий вид [10]:

$$H_{\text{SR}} = BN^2 + \gamma\mathbf{S} \cdot \mathbf{N} + \mathbf{S}\hat{\mathbf{A}}\mathbf{I} - D_e\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}_{\text{ext}}, \quad (4.46)$$

где \mathbf{N} — вращательный момент молекулы, B — вращательная постоянная, γ — константа спинового удвоения, $\hat{\mathbf{A}}$ — аксиальный тензор сверхтоной структуры ($A_{x,x} = A_{y,y} \neq A_{z,z}$), а D_e — дипольный момент, направленный по оси молекулы, задаваемой единичным вектором \mathbf{n} .

Цель электронного молекулярного расчета сводится к вычислению среднего значения оператора (4.45) в основном электронном состоянии молекулы. Поскольку молекулярное поле направлено по оси молекулы, указанное среднее можно записать в виде:

$$H_{\text{SR},d} = W_d d_e \mathbf{S} \cdot \mathbf{n}, \quad (4.47)$$

где $\frac{1}{2}W_d$ равна:

$$\frac{1}{2}W_d = \frac{1}{d_e} \langle {}^2\Sigma_{\frac{1}{2}} | H_d | {}^2\Sigma_{\frac{1}{2}} \rangle, \quad (4.48)$$

и имеет смысл эффективного электрического поля на электроне. Если оператор (4.47) добавить к спин-вращательному гамильтониану молекулы H_{SR} , то в слабом внешнем электрическом поле наблюдается линейный эффект Штарка, а с ростом внешнего поля сдвиг молекулярных уровней выходит на константу, равную $\pm\frac{1}{2}W_d d_e$. Для тяжелых полярных молекул эффективное электрическое поле $E_{\text{eff}} = \frac{1}{2}W_d$ имеет атомный масштаб ($\sim 10^{10}$ В/см) и на много порядков превышает достижимые лабораторные поля. Именно это и делает эксперименты

на таких молекулах столь перспективными. Кроме ЭДМ электрона, в молекулах так же усилена и спин-зависящая часть оператора слабого взаимодействия (4.6), которая порождает следующую поправку к спин-гамильтониану:

$$H_{\text{SR},a} = W_a \kappa \mathbf{n} \times \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}. \quad (4.49)$$

Детали расчета. Волновая функция валентных электронов вычислялась с помощью метода эффективного потенциала остова. Подробно этот метод описан в работе Мосягина, Титова и Латайки [150] (см., также, ссылки в этой работе). Расчет состоит из нескольких стадий.

- Для тяжелого атома проводится расчет методом Дирака-Фока и находятся атомные орбитали ϕ_n .
- Полученные орбитали сглаживаются в остовной области и строятся псевдоорбитали $\tilde{\phi}_n$.
- Решается обратная задача и находится эффективный потенциал остова, для которого псевдоорбитали $\tilde{\phi}_n$ являются решениями уравнений Дирака-Фока.
- Молекулярная задача решается на базисе псевдоорбиталей *только* для валентных электронов с использованием эффективного потенциала. Получаются молекулярные псевдоорбитали в виде разложения:

$$\tilde{\phi}_{\text{mol}} = \sum C_n \tilde{\phi}_n. \quad (4.50)$$

Далее предполагается, что молекулярные орбитали имеют вид разложений по атомным орбиталям с теми же коэффициентами C_n , что в уравнении (4.50):

$$\phi_{\text{mol}} = \sum C_n \phi_n. \quad (4.51)$$

Обоснование этого предположения основано на том, что псевдоорбитали отличаются от орбиталей только в остовной области, а молекулярная связь образуется во внешней области.

- С учетом уравнения (4.51) вычисление молекулярного матричного элемента сводится к двойной сумме атомных матричных элементов на исходных дирак-фоковских орбиталях:

$$\langle \phi_{\text{mol}} | H_d | \phi_{\text{mol}} \rangle = \sum C_n C_m \langle \phi_n | H_d | \phi_m \rangle. \quad (4.52)$$

Приведенная выше схема была использована в работе Титова, Мосягина и Ежова [151]. Вычисленная в ней константа W_d оказалась существенно меньше, чем в полуэмпирических расчетах [152, 153]. Одновременно оказались заниженными и компоненты тензора СТС.

Этот расчет нетрудно улучшить используя логику метода эффективных операторов. Действительно, вместо использования в уравнении (4.52) хартри-фоковских атомных матричных элементов, можно использовать матричные элементы эффективного оператора. Таким образом можно учесть наиболее важные корреляционные поправки, связанные с заменой хартри-фоковских орбиталей на бракнеровские и с решением уравнений метода случайной фазы:

$$\langle \phi_{\text{mol}} | H_{d,\text{eff}} | \phi_{\text{mol}} \rangle = \sum C_n C_m \langle \phi_n^{\text{Bruc}} | H_{d,\text{rpa}} | \phi_m^{\text{Bruc}} \rangle. \quad (4.53)$$

Такой подход был реализован сначала для молекулы ВаF в работе [159], а потом для молекулы YbF в работе [160]. Полученные константы СТС оказались гораздо ближе к эксперименту, а константы W_d и W_a — ближе к полуэмпирическим расчетам. Результаты этих расчетов приведены в таблице 4.10.

Эксперименты по измерению констант СТС для молекул-радикалов обычно проводятся в матрице инертного газа [154, 155]. В таких экспериментах молекула взаимодействует с матрицей и константы СТС могут отличаться от своих значений для изолированной молекулы. Для молекулы ВаF имеется эксперимент, проведенный в молекулярном пучке [157], который дает несколько меньшую дипольную константу A_d . Значения СТС констант были использованы в полуэмпирических расчетах констант $W_{d,a}$ [152, 156]. Позже, Хриплович предположил, что в основном состоянии молекулы YbF $4f$ -оболочка не является полностью заполненной. Этот эффект был оценен в работе [153] и было получено уточненное значение константы W_d . В *ab initio* расчетах этот эффект пока учесть не удастся, но можно оценить соответствующие поправки. Оказывается, что за счет поляризации $4f$ -оболочки константа A_d увеличивается примерно на 15%, а остальные параметры спин-гамильтониана практически не меняются.

Констата W_d также вычислялась в работах [158, 161]. В первой из них использовался метод неограниченного Дирака-Фока. Как показа-

Таблица 4.10: Параметры спин-вращательного гамильтониана для молекул ^{137}BaF и ^{171}YbF . Для тензора СТС приведены изотропная и дипольная константы: $A = (A_{z,z} + 2A_{x,x})/3$ и $A_d = (A_{z,z} - A_{x,x})/3$. Приведены результаты расчетов в приближениях ДФ и НК с обычными и эффективными операторами.

	A (МГц)	A_d (МГц)	W_d ($10^{25} \frac{e}{e}$)	W_a (кГц)
Молекула ^{137}BaF				
Экспер./полуэмпир. ¹	2326	25	-0.41	240
Экспер./полуэмпир. ²	2418	17	-0.35	210
ДФ	1457	11	-0.230	111
НК	1466	11	-0.224	107
ДФ/ЭО	2212	26	-0.375	181
НК/ЭО	2224	24	-0.364	175
Молекула ^{171}YbF				
Экспер.[154]	7617	102		
Полуэмпир.[152]			-1.5	730
Полуэмпир.[153]			-1.26	
ДФ	4932	59	-0.91	484
НК	4854	60	-0.91	486
НК/ЭО	7842	79	-1.206	634
НДФ ³			-1.203	

¹Константы СТС измерены для молекулы в матрице инертного газа [155] и основанный на этом эксперименте полуэмпирический расчет констант W_i [156].

²Константы СТС измерены в молекулярном пучке [157]. ³Расчет Парпия методом неограниченного Дирака-Фока [158].

но в работе Линдгрена [70], при этом учитывается спин-поляризация остова, что дает хорошие результаты для СТС в атомах. Аналогичный эффект важен и для ЭДМ электрона, поэтому и здесь метод неограниченного Дирака-Фока должен работать существенно лучше обычного ограниченного. Во второй работе поляризация остова учитывалась по теории возмущений. В этой работе было получено значение константы W_d , которое примерно в два раза меньше, чем дали другие расчеты. Возможное объяснение этого заключается в том, что авторы исходили из другого определения константы W_d , когда в формуле (4.47) оператор спина заменяется на оператор σ . В частной беседе один из авторов работы [161] признал такое объяснение вероятным.

Если исключить эту работу, то остальные расчеты хорошо согласуются друг с другом. Без учета поляризации остова расчетные значения констант спин-гамильтониана существенно занижены. При учете (спиновой) поляризации остова согласие с экспериментом и с полуэмпирическими расчетами восстанавливается. В расчетах молекулы YbF , как в расчетах атома Yb , имеются заметные поправки связанные с возбуждениями из оболочки $4f$. Однако, они не настолько велики, чтобы сделать расчеты ненадежными. Таким образом, можно заключить, что в настоящее время коэффициенты усиления ЭДМ электрона в молекулах BaF и YbF известны достаточно хорошо, чтобы надежно извлечь ЭДМ электрона из молекулярных экспериментов, которые сейчас готовятся в Гатчине и Сассексе [7, 8].

Глава 5

Приложения

А.1 Аналитические выражения для диаграмм второго порядка для оператора Σ

В этом приложении мы даем выражения для диаграмм, изображенных на Рис. 2.1, 2.2, 2.4 и 2.5. При этом мы не выписываем суммы явно: предполагается что суммирование идет по всем индексам, соответствующим внутренним линиям, а также по мультипольностям кулоновских линий k_1 и k_2 . Используется следующее соглашение: a, b, c и d соответствуют внешним линиям; $1 \leq m, n \leq N_{\text{core}}$; $N_{\text{core}} + 1 \leq i, j \leq N_{\text{DF}}$ и $N_{\text{core}} + 1 \leq \alpha, \beta$. Кроме того предполагается что первая кулоновская линия (k_1) всегда соединена с электронной линией a . В выражениях, приведенных ниже суммирование по проекциям угловых моментов уже проведено. В этом приложении мы используем стандартные правила определения энергетических знаменателей. Обсуждение возможных модификаций этих правил обсуждается в разделах 2.5 и 2.5.2.

Матричный элемент кулоновского взаимодействия мультипольности k равен:

$$\begin{aligned} \langle c, d | V_q^k | a, b \rangle = & \\ & (-1)^{m_c + m_b + 1} \delta_p \sqrt{(2j_a + 1)(2j_b + 1)(2j_c + 1)(2j_d + 1)} \begin{pmatrix} j_c & j_a & k \\ -m_c & m_a & q \end{pmatrix} \\ & \begin{pmatrix} j_b & j_d & k \\ -m_b & m_d & q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_c & j_a & k \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_b & j_d & k \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} R_{a,b,c,d}^k, \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

где $R_{a,b,c,d}^k$ обозначает радиальный интеграл, а δ_p обеспечивает правило отбора по четности:

$$\delta_p = \xi(l_a + l_c + k) \xi(l_b + l_d + k), \quad (\text{A.2})$$

$$\xi(n) = \begin{cases} 1, & \text{если } n \text{ четно,} \\ 0, & \text{если } n \text{ нечетно.} \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

Начнем с четырех основных диаграмм соответствующих собственной энергии валентных электронов (Рис. 2.1).

$$\begin{aligned} & D_{a,b}(\text{Рис. 2.1.1}) \\ &= \delta_{k_1, k_2} \delta_{j_a, j_b} \delta_{m_a, m_b} \frac{(2j_\alpha + 1)(2j_\beta + 1)(2j_n + 1)}{2k_1 + 1} \\ & \left(\begin{array}{ccc} j_a & j_\beta & k_1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{array} \right)^2 \left(\begin{array}{ccc} j_\alpha & j_n & k_1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{array} \right)^2 \frac{R_{a,n,\beta,\alpha}^{k_1} R_{b,n,\beta,\alpha}^{k_1}}{\epsilon_a + \epsilon_n - \epsilon_\alpha - \epsilon_\beta}, \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

$$\begin{aligned} & D_{a,b}(\text{Рис. 2.1.2}) \\ &= (-1)^{k_1+k_2} \delta_{j_a, j_b} \delta_{m_a, m_b} (2j_\alpha + 1)(2j_\beta + 1)(2j_n + 1) \\ & \left\{ \begin{array}{ccc} j_a & j_\alpha & k_2 \\ j_n & j_\beta & k_1 \end{array} \right\} \left(\begin{array}{ccc} j_a & j_\beta & k_1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{array} \right) \left(\begin{array}{ccc} j_\alpha & j_n & k_1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{array} \right) \\ & \left(\begin{array}{ccc} j_a & j_\alpha & k_2 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{array} \right) \left(\begin{array}{ccc} j_\beta & j_n & k_2 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{array} \right) \frac{R_{a,n,\beta,\alpha}^{k_1} R_{b,n,\alpha,\beta}^{k_2}}{\epsilon_a + \epsilon_n - \epsilon_\alpha - \epsilon_\beta}, \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

$$\begin{aligned} & D_{a,b}(\text{Рис. 2.1.3}) \\ &= -\delta_{k_1, k_2} \delta_{j_a, j_b} \delta_{m_a, m_b} \frac{(2j_\alpha + 1)(2j_m + 1)(2j_n + 1)}{2k_1 + 1} \\ & \left(\begin{array}{ccc} j_a & j_m & k_1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{array} \right)^2 \left(\begin{array}{ccc} j_n & j_\alpha & k_1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{array} \right)^2 \frac{R_{a,n,m,\alpha}^{k_1} R_{b,n,m,\alpha}^{k_1}}{\epsilon_m + \epsilon_n - \epsilon_\alpha - \epsilon_\beta}, \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

$$\begin{aligned} & D_{a,b}(\text{Рис. 2.1.4}) \\ &= (-1)^{k_1+k_2+1} \delta_{j_a, j_b} \delta_{m_a, m_b} (2j_\alpha + 1)(2j_m + 1)(2j_n + 1) \\ & \left\{ \begin{array}{ccc} j_a & j_m & k_2 \\ j_\alpha & j_n & k_1 \end{array} \right\} \left(\begin{array}{ccc} j_a & j_m & k_1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{array} \right) \left(\begin{array}{ccc} j_n & j_\alpha & k_1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{array} \right) \\ & \left(\begin{array}{ccc} j_a & j_n & k_2 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{array} \right) \left(\begin{array}{ccc} j_m & j_\alpha & k_2 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{array} \right) \frac{R_{a,\alpha,m,n}^{k_1} R_{b,\alpha,n,m}^{k_2}}{\epsilon_m + \epsilon_n - \epsilon_\alpha - \epsilon_\beta}. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

На Рис. 2.2 показаны только существенно различные вычитательные диаграммы. У каждой асимметричной диаграммы (1–4 and 6) имеется зеркальный аналог. Ниже приведены выражения только для диаграмм показанных на Рис. 2.2.

$$\begin{aligned} & D_{a,b}(\text{Рис. 2.2.1}) \\ &= -\delta_{j_a, j_b} \delta_{m_a, m_b} \delta_{k_1, 0} \delta_{k_2, 0} \delta_{j_n, j_\alpha} (2j_i + 1)(2j_n + 1) \frac{R_{a,\alpha,b,n}^0 R_{i,n,i,\alpha}^0}{\epsilon_n - \epsilon_\alpha}, \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

$$\begin{aligned}
& D_{a,b}(\text{Рис. 2.2.2}) \\
&= \delta_{j_a, j_b} \delta_{m_a, m_b} \delta_{k_1, 0} \delta_{j_n, j_\alpha} (2j_i + 1)(2j_n + 1) \\
&\quad \left(\begin{array}{ccc} j_n & j_i & k_2 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{array} \right)^2 \frac{R_{a,\alpha,b,n}^0 R_{n,i,i,\alpha}^{k_2}}{\epsilon_n - \epsilon_\alpha}, \tag{A.9}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& D_{a,b}(\text{Рис. 2.2.3}) \\
&= \delta_{j_a, j_b} \delta_{m_a, m_b} \delta_{k_2, 0} \delta_{j_n, j_\alpha} (2j_i + 1)(2j_n + 1) \\
&\quad \left(\begin{array}{ccc} j_a & j_n & k_1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{array} \right)^2 \frac{R_{a,\alpha,n,b}^{k_1} R_{\alpha,i,n,i}^0}{\epsilon_n - \epsilon_\alpha}, \tag{A.10}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& D_{a,b}(\text{Рис. 2.2.4}) \\
&= -\delta_{j_a, j_b} \delta_{m_a, m_b} \delta_{j_n, j_\alpha} (2j_i + 1)(2j_n + 1) \\
&\quad \left(\begin{array}{ccc} j_a & j_n & k_1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{array} \right)^2 \left(\begin{array}{ccc} j_n & j_i & k_2 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{array} \right)^2 \frac{R_{a,\alpha,n,b}^{k_1} R_{\alpha,i,i,n}^{k_2}}{\epsilon_n - \epsilon_\alpha}, \tag{A.11}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& D_{a,b}(\text{Рис. 2.2.5}) \\
&= -\delta_{j_a, j_b} \delta_{m_a, m_b} \delta_{k_1, 0} \delta_{k_2, 0} \delta_{j_n, j_a} (2j_i + 1)(2j_j + 1) \frac{R_{a,j,n,j}^0 R_{b,i,n,i}^0}{\epsilon_n - \epsilon_b}, \tag{A.12}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& D_{a,b}(\text{Рис. 2.2.6}) \\
&= \delta_{j_a, j_b} \delta_{m_a, m_b} \delta_{k_1, 0} \delta_{j_n, j_a} (2j_i + 1)(2j_j + 1) \\
&\quad \left(\begin{array}{ccc} j_a & j_i & k_2 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{array} \right)^2 \frac{R_{a,j,n,j}^0 R_{b,n,i,i}^{k_2}}{\epsilon_n - \epsilon_b}, \tag{A.13}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& D_{a,b}(\text{Рис. 2.2.7}) \\
&= -\delta_{j_a, j_b} \delta_{m_a, m_b} \delta_{j_n, j_a} (2j_i + 1)(2j_j + 1) \\
&\quad \left(\begin{array}{ccc} j_a & j_j & k_1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{array} \right)^2 \left(\begin{array}{ccc} j_a & j_i & k_2 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{array} \right)^2 \frac{R_{a,n,j,j}^{k_1} R_{b,n,i,i}^{k_2}}{\epsilon_n - \epsilon_b}. \tag{A.14}
\end{aligned}$$

Диаграммы изображенные на Рис. 2.4 и 2.5 описывают поправки к кулоновскому взаимодействию валентных электронов. Поэтому, удобно отделить угловую часть соответствующую формуле (A.1). Ниже приведены выражения для эффективных радиальных интегралов, соответствующих этим диаграммам. Отметим, что стандартные правила отбора по четности, которым соответствует фактор δ_p (A.2)) выполняется для диаграмм Рис. 2.4.1 – 2.4.3 и для вычитательных диаграмм Рис. 2.5, но не для диаграмм типа "боксов" Рис. 2.4.4 – 2.4.6.

Эффективные радиальные интегралы для экранировочных диаграмм

Рис. 2.4:

$$\begin{aligned}
& R_{a,c,b,d}^k(\text{Рис. 2.4.1}) \tag{A.15} \\
&= \delta_{k_1,k} \delta_{k_2,k} \delta_p \frac{(2j_n+1)(2j_\alpha+1)}{2k+1} \begin{pmatrix} j_\alpha & j_n & k \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}^2 \frac{R_{a,\alpha,b,n}^k R_{c,\alpha,d,n}^k}{\epsilon_c + \epsilon_n - \epsilon_d - \epsilon_\alpha},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& R_{a,c,b,d}^k(\text{Рис. 2.4.2}) \\
&= (-1)^{k_1+k} \delta_{k_2,k} \delta_p (2j_n+1)(2j_\alpha+1) \\
&\quad \left\{ \begin{matrix} j_a & j_b & k \\ j_\alpha & j_n & k_1 \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} j_b & j_\alpha & k_1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_a & j_n & k_1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_\alpha & j_n & k \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \\
&\quad \left(\begin{matrix} j_b & j_a & k \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{matrix} \right)^{-1} \frac{R_{a,\alpha,n,b}^{k_1} R_{c,\alpha,d,n}^k}{\epsilon_c + \epsilon_n - \epsilon_d - \epsilon_\alpha}, \tag{A.16}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& R_{a,c,b,d}^k(\text{Рис. 2.4.3}) \\
&= (-1)^{k+k_2} \delta_{k_1,k} \delta_p (2j_n+1)(2j_\alpha+1) \\
&\quad \left\{ \begin{matrix} j_c & j_d & k \\ j_n & j_\alpha & k_2 \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} j_c & j_\alpha & k_2 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_d & j_n & k_2 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_n & j_\alpha & k \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \\
&\quad \left(\begin{matrix} j_d & j_c & k \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{matrix} \right)^{-1} \frac{R_{a,\alpha,b,n}^k R_{d,\alpha,n,c}^{k_2}}{\epsilon_c + \epsilon_n - \epsilon_d - \epsilon_\alpha}, \tag{A.17}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& R_{a,c,b,d}^k(\text{Рис. 2.4.4}) \\
&= (-1)^{j_a+j_b+j_c+j_d+j_\alpha+j_n} (2j_n+1)(2j_\alpha+1)(2k+1) \\
&\quad \left\{ \begin{matrix} j_b & j_a & k \\ k_1 & k_2 & j_n \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_c & j_d & k \\ k_1 & k_2 & j_\alpha \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} j_a & j_n & k_1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_d & j_\alpha & k_1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \\
&\quad \left(\begin{matrix} j_b & j_n & k_2 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{matrix} \right) \begin{pmatrix} j_c & j_\alpha & k_2 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_b & j_a & k \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}^{-1} \\
&\quad \left(\begin{matrix} j_c & j_d & k \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{matrix} \right)^{-1} \frac{R_{a,\alpha,n,d}^{k_1} R_{b,\alpha,n,c}^{k_2}}{\epsilon_c + \epsilon_n - \epsilon_b - \epsilon_\alpha}, \tag{A.18}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& R_{a,c,b,d}^k(\text{Рис. 2.4.5}) \\
&= (-1)^{j_a+j_b+j_c+j_d+j_\alpha+j_n} (2j_n+1)(2j_\alpha+1)(2k+1) \\
&\quad \left\{ \begin{matrix} j_b & j_a & k \\ k_1 & k_2 & j_\alpha \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_c & j_d & k \\ k_1 & k_2 & j_n \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} j_a & j_\alpha & k_1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_d & j_n & k_1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \\
&\quad \left(\begin{matrix} j_b & j_\alpha & k_2 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{matrix} \right) \begin{pmatrix} j_c & j_n & k_2 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_b & j_a & k \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}^{-1}
\end{aligned}$$

$$\left(\begin{array}{ccc} j_c & j_d & k \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{array} \right)^{-1} \frac{R_{a,n,\alpha,d}^{k_1} R_{b,n,\alpha,c}^{k_2}}{\epsilon_a + \epsilon_n - \epsilon_d - \epsilon_\alpha}, \quad (\text{A.19})$$

$$\begin{aligned} & R_{a,c,b,d}^k (\text{Рис. 2.4.6}) \\ &= (-1)^{j_a+j_b+j_c+j_d+j_m+j_n+k_1+k_2+k+1} (2j_m+1)(2j_n+1)(2k+1) \\ & \left\{ \begin{array}{ccc} j_b & j_a & k \\ k_1 & k_2 & j_m \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} j_c & j_d & k \\ k_2 & k_1 & j_n \end{array} \right\} \left(\begin{array}{ccc} j_m & j_a & k_1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{array} \right) \left(\begin{array}{ccc} j_c & j_n & k_1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{array} \right) \\ & \left(\begin{array}{ccc} j_b & j_m & k_2 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{array} \right) \left(\begin{array}{ccc} j_n & j_d & k_2 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{array} \right) \left(\begin{array}{ccc} j_b & j_a & k \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{array} \right)^{-1} \\ & \left(\begin{array}{ccc} j_c & j_d & k \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{array} \right)^{-1} \frac{R_{a,c,m,n}^{k_1} R_{b,d,m,n}^{k_2}}{\epsilon_m + \epsilon_n - \epsilon_b - \epsilon_d}. \quad (\text{A.20}) \end{aligned}$$

Эффективные радиальные интегралы для экранировочных диаграмм Рис. 2.5:

$$\begin{aligned} & R_{a,c,b,d}^k (\text{Рис. 2.5.1}) \\ &= \delta_{j_a,j_n} \delta_{k_1,0} \delta_{k_2,k} \delta_p (2j_i+1) \frac{R_{a,i,n,i}^0 R_{b,d,n,c}^k}{\epsilon_c + \epsilon_n - \epsilon_b - \epsilon_d}, \quad (\text{A.21}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & R_{a,c,b,d}^k (\text{Рис. 2.5.2}) \\ &= \delta_{j_d,j_n} \delta_{k_2,0} \delta_{k_1,k} \delta_p (2j_i+1) \frac{R_{a,c,b,n}^k R_{d,i,n,i}^0}{\epsilon_n - \epsilon_d}, \quad (\text{A.22}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & R_{a,c,b,d}^k (\text{Рис. 2.5.3}) \\ &= -\delta_{j_a,j_n} \delta_{k_2,k} \delta_p (2j_i+1) \left(\begin{array}{ccc} j_a & j_i & k_1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{array} \right)^2 \frac{R_{a,i,i,n}^{k_1} R_{b,d,n,c}^k}{\epsilon_c + \epsilon_n - \epsilon_b - \epsilon_d} \quad (\text{A.23}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & R_{a,c,b,d}^k (\text{Рис. 2.5.4}) \\ &= -\delta_{j_d,j_n} \delta_{k_1,k} \delta_p (2j_i+1) \left(\begin{array}{ccc} j_d & j_i & k_2 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{array} \right)^2 \frac{R_{a,c,b,n}^k R_{d,i,i,n}^{k_2}}{\epsilon_n - \epsilon_d}. \quad (\text{A.24}) \end{aligned}$$

А.2 Краткое описание пакета компьютерных программ для атомных расчетов

В этом приложении мы даем краткое описание программ, использованных нами для расчетов, описанных в предыдущих главах этой работы. Основу пакета составляют программы `hfd` [54] и `conf` [162], любезно предоставленные нам И. Тупицыным. Первая из них решает уравнения

Дирака-Фока, а вторая строит матрицу гамильтониана в конфигурационном пространстве и решает соответствующее матричное уравнение.

До самого последнего времени программа `hfd` использовалась нами практически без изменений. Лишь недавно мы внесли в нее первые существенные дополнения, связанные с включением магнитной части оператора Брейта в процедуру самосогласования [60, 130]. Программа `conf` напротив, с самого начала подверглась существенной переработке. Во-первых, мы изменили все блоки программы которые работают с большими матрицами и добавили итерационную процедуру диагонализации на основе алгоритма Дэвидсона [163]. Во-вторых, мы включили возможность строить матрицу гамильтониана с использованием эффективных одно-, двух- и трехэлектронных матричных элементов.

Следующий блок включает программы `bsp1`, `bas_a` и `bas_b`. Эти программы используются для построения базиса атомных орбиталей. Программа `bas_a` строит базисные функции используя либо итерационный метод, аналогичный предложенному Богдановичем [26, 27], либо с помощью В-сплайнов [28], генерируемых программой `bsp1`. В обоих случаях нижние компоненты дираковских орбиталей строятся из верхних с помощью метода кинетического баланса. Программа `bas_b` используется для диагонализации одночастичного гамильтониана на полученном базисе. Она может работать с операторами Дирака-Фока-Кулона, Дирака-Фока-Брейта и строить бракнеровские орбитали.

Для расчета атомных амплитуд используется программа `dtm`. Эта программа строит одночастичные матрицы плотности и матрицы перехода, соответствующие заданным многоэлектронным волновым функциям, и использует их для вычисления амплитуд одночастичных операторов. Программа может работать как с “голыми”, так и с эффективными радиальными интегралами следующих операторов:

1. Операторы $E1$ -амплитуд в L - и V -калибровках.
2. Операторы $M1$ - и $E2$ -амплитуд.
3. Операторы магнитной дипольной и электрической квадрупольной сверхтонкой структуры.
4. Операторы P -нечетного взаимодействия электронов со слабым зарядом и анапольным моментом ядра.

5. Операторы P, T -нечетного взаимодействия, обусловленного электрическим дипольным моментом электрона и магнитным квадрупольным моментом ядра.

Для вычисления поляризуемостей, штарк-индуцированных амплитуд и P -нечетных амплитуд используется программа `ine`, которая решает неоднородное уравнение в конфигурационном пространстве. В правой части этого уравнения может стоять оператор P -нечетного взаимодействия или дипольный оператор в L -калибровке. После решения неоднородного уравнения программа может вычислить скалярную, векторную и тензорную поляризуемости, ван-дер-ваальсов коэффициент C_3 или P -нечетную и штарковскую амплитуды. Решения неоднородного уравнения могут быть также использованы для вычисления других амплитуд с помощью программы `dtm`.

Блок программ для расчета поправок МТВ включает программу `gra` для решения уравнений метода случайной фазы, программы `sgc`, `scrc` для расчета одно- и двухэлектронных диаграмм для энергии и ряд программ для расчета других поправок. В частности программы `rpa_sbt`, `sg_rpa` и `str_rad` используются для вычисления одноэлектронных матричных элементов эффективных операторов. Все эти поправки добавляются программой `rpa_dtm` к радиальным интегралам используемым программами `dtm` и `ine`.

Все программы расчета поправок МТВ используют базисные наборы для суммирования по промежуточным состояниям. Уравнения метода случайной фазы тоже записываются в виде матричных уравнений на базисе. В программе `gra` имеется возможность легко добавлять новые операторы. Для каждого из них надо задать три квантовых числа: четность, фазу (+1 для вещественных и -1 для мнимых операторов) и тензорный ранг и добавить процедуру вычисления “затравочных” матричных элементов.

Поправки к многоэлектронным амплитудам от двухэлектронной части эффективного оператора A_{tr} (Рис. 2.10.с) не могут быть учтены с помощью этих программ. Они считаются отдельной программой `a_eff`. Аналогичная программа `d_sig` используется для вычисления нормировочной поправки для валентной волновой функции. Обе эти программы не учитывают конфигурации, вес которых в волновой функции меньше некоторого порога. Введение такого порога необхо-

димо, т.к. в противном случае время счета этих поправок оказалось бы слишком большим.

В дополнение к перечисленным программам пакет включает набор вспомогательных программ, из которых отметим следующие:

- Программа `add*` строит набор конфигураций включающий все k -кратные возбуждения из заданного набора. Программы `reod*` и `fc_inp`, `con_cut`, `con_cmp`, `con_grp` позволяют работать с полученным списком конфигураций. В частности, `con_cut` упорядочивает конфигурации по их весу в волновой функции и отсекает конфигурации с малым весом.
- Программа `conf_pt` использует волновую функцию, построенную программой `conf`, в качестве нулевого приближения и строит поправку первого порядка на дополнительном списке конфигураций. Это позволяет, используя программу `con_cut`, проводить отбор наиболее важных конфигураций в том случае, когда полное НК сделать нельзя.
- Программы `core`, `core_prp` вычисляют остовные поправки к различным амплитудам. В частности, они считают корреляционную поправку к энергии остова, остовную поляризуемость и вклад остовных состояний в P -нечетную амплитуду.

Многие из перечисленных выше программ писались или отлаживались совместно с С. Порсевым. Программы полностью написанные им помечены звездочкой. Во многих случаях мы пользовались советами В. Дзюбы, А. Митрущенкова и И. Тупицина. В. Дзюба также предоставил нам процедуру вычисления $3Nj$ -символов.

Заключение

Сформулируем основные результаты этой работы:

1. Предложен новый метод учета электронных корреляций для систем с несколькими валентными электронами при энергиях ниже порога возбуждения остова. Метод включает построение эффективных операторов для валентных электронов в рамках теории возмущений Бриллюэна-Вигнера. Эффективный гамильтониан позволяет рассчитать низкоэнергетическую часть атомного спектра и соответствующие волновые функции валентных электронов. После этого атомные наблюдаемые вычисляются с помощью соответствующих эффективных операторов.
2. Показано, что точность расчетов может быть повышена за счет оптимального выбора гамильтониана начального приближения. Во втором порядке теории возмущений такая оптимизация эквивалентна вычислению эффективных операторов при другой энергии. Для большого числа валентных электронов оптимальная энергия близка к энергии начального приближения. Такой выбор энергии соответствует теории возмущений Рэлея-Шредингера.
3. Предложенный метод был использован для расчета спектров и большого количества наблюдаемых для тяжелых атомов с 1–4 валентными электронами и для расчетов констант СТС двухатомных молекул-радикалов. Для перечисленных систем метод позволил существенно уточнить результаты, полученные без учета валентно-остовных корреляций.
4. Предлагаемый метод не уступает по точности другим методам расчетов многоэлектронных систем, а для тяжелых атомов с 2–4 валентными электронами часто обеспечивает более высокую точность расчетов спектров и других наблюдаемых. Достоинством

метода является его универсальность и относительная простота вычислений.

5. Показано, что для прецизионных расчетов тяжелых атомов требуется последовательный учет магнитной части брейтовского взаимодействия. В дирак-фоковском расчете необходимо учитывать это взаимодействие самосогласованно. Кроме того, его надо учитывать и на стадии МТВ расчетов, в частности, при решении уравнений метода случайной фазы.
6. Проведены расчеты спин-зависящих P -нечетных амплитуд для Yb и Fr . Амплитуда в иттербии примерно на два порядка, а для франция — на один порядок больше, чем в цезии. В соответствующих экспериментах, которые планируются в Университетах Беркли и Стони-Брук, можно измерить анапольные моменты ядер Yb и Fr . Оба ядра имеют по несколько нечетных изотопов. Это даст возможность исследовать анапольные моменты ядер с непарным нейтроном (Yb) и с непарным протоном (Fr) и получить важную информацию о несохраняющих четность ядерных силах.
7. Проведены прецизионные расчеты P -нечетных амплитуд в Cs и Tl и показано, что соответствующие эксперименты не противоречат стандартной модели. Эти результаты могут быть использованы для получения ограничений на “новую физику”, в частности на массу и/или константу связи Z' -бозона.
8. Продемонстрировано, что ранее в анализе цезиевого эксперимента не достаточно аккуратно учитывались брейтовские поправки к атомным амплитудам, что приводило к отклонению от стандартной модели на уровне 2.5 стандартных отклонений. Поправка к P -нечетной амплитуде была недооценена примерно в два раза, а поправка к штарк-индуцированной амплитуде β вообще не учитывалась. Последняя поправка особенно велика и составляет около 1%. Учет этих поправок снимает одно из наиболее существенных расхождений между экспериментом и стандартной моделью.
9. Показано, что использование эффективных операторов в расчете коэффициентов усиления ЭДМ электрона в молекулах BaF и YbF снимает противоречие между полуэмпирическими расчетами

и расчетами из первых принципов. Тем самым подтверждено, что эти коэффициенты известны с достаточной точностью для того, чтобы получить достоверную информацию об ЭДМ электрона из идущих сейчас молекулярных экспериментов.

* * *

Научные интересы автора сформировались под влиянием Л. Н. Лабзовского, постоянное общение с которым не прерывалось с тех пор, когда автор еще был студентом ЛГУ. Большая часть описанных здесь исследований прямо или косвенно продолжает работу, начатую тогда под его руководством.

Описанный в этой работе метод учета электронных корреляций разрабатывался совместно с В. А. Дзюбой и В. В. Фламбаумом. Многие вопросы атомной теории возмущений стали автору понятней после обсуждений с Г. Ф. Грибакиным, М. Ю. Кучиевым и У. Джонсоном. Большинство конкретных расчетов проводились вместе с С. Г. Порсевым и Ю. Г. Рахлиной.

Автор благодарен И. И. Тупицину за предоставление его компьютерных программ. С ним и с А. О. Митрущенковым обсуждались многие из компьютерных алгоритмов, использованных в описанных здесь расчетах. Автор искренне благодарен В. Ф. Ежову, Т. А. Исаеву, Н. С. Мосягину и А. В. Титову за многолетнее плодотворное сотрудничество и стимулирующие дискуссии.

Без сотрудничества со всеми перечисленными выше людьми эта работа была бы невозможной. Всем им, а также Г. В. Козлову, прочитавшему рукопись, автор выражает глубокую благодарность.

Литература

- [1] И Б Хриплович. *Несохранение четности в атомных явлениях*. Наука, Москва, 1988.
- [2] C S Wood, S C Bennett, D Cho, B P Masterson, J L Roberts, C E Tanner, and C E Wieman. Measurement of parity nonconservation and an anapole moment in cesium. *Science*, **275**, 1759, 1997.
- [3] Я Б Зельдович. Электромагнитное взаимодействие при нарушении четности. *ЖЭТФ*, **33**, 1531–3, 1957.
- [4] В В Фламбаум и И Б Хриплович. P -нечетные ядерные силы — источник нарушения четности в атомах. *ЖЭТФ*, **79**, 1656–63, 1980.
- [5] I B Khriplovich and S K Lamoreaux. *CP Violation without Strangeness*. Springer, Berlin, 1997.
- [6] E D Commins. Electric dipole moments of leptons. *Advances in Atomic, Molecular and Optical Physics*, **40**, 1–30, 1999.
- [7] Б Н Ашкинази, М Г Грошев, В Ф Ежов и др. Изучение слабых взаимодействий методами атомной и молекулярной спектроскопии. В *ПИЯФ XXV. Отделение Нейтронной Физики*, стр. 49–56, Гатчина, 1996. ПИЯФ.
- [8] E A Hinds. Testing time reversal symmetry using molecules. *Phys. Scr.*, **T70**, 34–41, 1997.
- [9] О П Сушков и В В Фламбаум. Эффекты нарушения четности в двухатомных молекулах. *ЖЭТФ*, **75**, 1208–13, 1978.
- [10] M Kozlov and L Labzowski. Topical review: Parity violation effects in diatomics. *J. Phys. B*, **28**, 1931–61, 1995.
- [11] P A M Dirac. The cosmological constant. *Nature*, **139**, 323–3, 1937.
- [12] J K Webb, V V Flambaum, C W Churchill, M J Drinkwater, and J D Barrow. Search for time variation of the fine structure constant. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 884–7, 1999.
- [13] J K Webb, M T Murphy, V V Flambaum, V A Dzuba, J D Barrow, C W Churchill, J X Prochaska, and A M Wolfe. Further evidence for cosmological evolution of the fine structure constant. E-print: physics/0012539, 2000.
- [14] S C Bennett and C E Wieman. Measurement of the $6s \rightarrow 7s$ transition polarizability in atomic Cs and an improved test of the standard model. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 2484–7, 1999. Errata: p. 4153 and **83**, p. 883.

- [15] J L Rosner. Atomic PNC and second Z -boson. *Phys. Rev. D*, **61**, 016006, 1999.
- [16] J Erler and P Langacker. Indications for an extra neutral gauge boson in electroweak precision data. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 212–5, 2000.
- [17] R Casalbuoni, S De Curtis, D Dominici, and R Gatto. *Phys. Lett. B*, **460**, 135, 1999.
- [18] R Casalbuoni. The impact of atomic precision measurements in high energy physics. Talk at the XVII ICAP, Florence, 2000.
- [19] D E Groom et al. *Review of particle physics*. In *Eur. Phys. J. C*, **15**, 1, 2000.
- [20] I Lindgren and J Morrison. *Atomic many-body theory*, volume 13 of *Springer series in Chemistry Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- [21] М Г Веселов и Л Н Лабзовский. *Теория Атома. Структура электронных оболочек*. Наука, Москва, 1986.
- [22] Л Н Лабзовский. *Теория Атома. Квантовая электродинамика электронных оболочек и процессы излучения*. Наука, Москва, 1996.
- [23] T Brage, C F Fisher, N Vaeck, M Godefroid, and A Hibbert. Core polarization in Ca I and Ca II. *Phys. Scr.*, **48**, 533, 1993.
- [24] F A Parpia, C Froese Fischer, and I P Grant. GRASP92 package. *Comput. Phys. Commun.*, **94**, 249, 1996.
- [25] P Jonsson and C Froese Fischer. Accurate multiconfiguration Dirac-Fock calculations of transition probabilities in the Mg isoelectronic sequence. *J. Phys. B*, **30**, 5861–75, 1997.
- [26] P Bogdanovich and G Žukauskas. The simplified superposition of configurations in the atomic spectra. *Sov. Phys. Collection*, **23(5)**, 18–33, 1983.
- [27] P Bogdanovich. The simplified superposition of configurations in the atomic spectra. *Lithuanian Physics Journal*, **31(2)**, 79–83, 1991.
- [28] J Sapirstein and W R Johnson. The use of basis splines in theoretical atomic physics. *J. Phys. B*, **29**, 5213–25, 1996.
- [29] I P Grant. Relativistic calculation of atomic structures. *Advances in Physics*, **19**, 747, 1970.
- [30] I P Grant and N C Pyper. Breit interaction in multi-configuration relativistic atomic calculations. *J. Phys. B*, **9**, 761, 1976.
- [31] W R Johnson, M S Safronova, and U I Safronova. Relativistic many-body calculations of energies of MgI, AlII, AlI, HgI, TlII, TlI, PbI, BiII and BiI. *Phys. Scr.*, **56**, 25263, 1997.
- [32] M S Safronova, A Derevianko, and W R Johnson. Relativistic many-body calculations of energy levels, hyperfine constants, and transition rates for sodiumlike ions, $Z = 11 - 16$. *Phys. Rev. A*, **58**, 1016–28, 1998.

- [33] U I Safronova, W R Johnson, D Kato, and S Ohtani. Excitation energies and transition rates in $3d^2$ states of Ca-like ions. *Phys. Rev. A*, **63**, 032518-1–11, 2001.
- [34] M S Safronova, W R Johnson, and U I Safronova. Relativistic many-body calculations of energies of $n = 2$ states for the berilliumlike isoelectronic sequence. *Phys. Rev. A*, **53**, 4036–53, 1996.
- [35] P O Lowdin. Brueckner orbitals. *J. Math. Phys.*, **3**, 1171, 1958. Цитируется в ссылке [50].
- [36] V A Dzuba, V V Flambaum, and O P Sushkov. Summation of the high orders of perturbation theory for the parity nonconserving E1-amplitude of $6s \rightarrow 7s$ transition in Cs atom. *Phys. Lett. A*, **141**, 147–53, 1989.
- [37] V A Dzuba, V V Flambaum, and O P Sushkov. Summation of the high orders of perturbation theory in the correlation correction to the HFS and to E1-amplitudes in Cs atom. *Phys. Lett. A*, **142**, 373–7, 1989.
- [38] G Yu Kashenock and V K Ivanov. Collective effects in B^- photodetachment. *J. Phys. B*, **30**, 4235, 1997.
- [39] A M Mårtensson-Pendrill. *Methods in Computational Chemistry*, volume 5, pages 99–156. Plenum Press, New-York, 1992. [Atomic and Molecular Properties, Ed. S. Wilson].
- [40] V A Dzuba, V V Flambaum, and O P Sushkov. Calculation of energy levels, E1 transition amplitudes and parity violation in francium. *Phys. Rev. A*, **51**, 3454–60, 1995.
- [41] V K Ivanov. Atomic negative ions. In J-P Connerade, editor, *Correlations in Clusters and Related Systems*, pages 73–91, Singapore, 1996. World Scientific.
- [42] J Paldus. *Methods in Computational Molecular Physisc*, volume 293 of *Ser. B: Physics*, page 99. NATO Advanced Study Institute, New-York, 1992. Ed. S Wilson and G H F Diercksen.
- [43] S Wilson. *Methods in Computational Molecular Physisc*, volume 293 of *Ser. B: Physics*, page 195. NATO Advanced Study Institute, New-York, 1992. Ed. S Wilson and G H F Diercksen.
- [44] S A Blundell, W R Johnson, Z W Liu, and J Sapirstein. Single-double method for one-electron atom. *Phys. Rev. A*, **40**, 2233, 1989.
- [45] I Lindgren. Accurate many-body calculations on the lowest 2S and 2P states of the lithium atom. *Phys. Rev. A*, **31**, 1273–85, 1985.
- [46] E Eliav and U Kaldor. Transition energies of barium and radium by the relativistic coupled-cluster method. *Phys. Rev. A*, **53**, 3050, 1996.
- [47] I Hubac and P Neogrady. Size-consistent Brillowin-Wigner perturbation theory with exponentially parametrized wave function: Brillowin-Wigner coupled-cluster theory. *Phys. Rev. A*, **50**, 4558–64, 1994.

- [48] M S Safronova, W Johnson, and A Derevianko. Relativistic many-body calculations of energy levels, hyperfine constants, electric-dipole matrix elements, and static polarizabilities for alkali-metal atoms. *Phys. Rev. A*, **60**, 4476–87, 1999.
- [49] Z W Liu and H P Kelly. Atomic MBPT based on multiconfiguration DF wave function. *Phys. Rev. A*, **43**, 3305–16, 1991.
- [50] S A Blundell, D S Guo, W R Johnson, and J Sapirstein. Formulas from first, second, and third order MBPT for atoms with one valence electron. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **37**, 103–19, 1987.
- [51] V A Dzuba, V V Flambaum, and M G Kozlov. Calculation of energy levels for atoms with several valence electrons. *JETP Lett.*, **63**, 882–7, 1996.
- [52] V A Dzuba, V V Flambaum, and M G Kozlov. Combination of the many body perturbation theory with configuration interaction method. *Phys. Rev. A*, **54**, 3948–59, 1996.
- [53] В А Дзюба, М Г Козлов, С Г Порсев и В В Фламбаум. Применение эффективных операторов для расчета сверхтонкой структуры атомов. *ЖЭТФ*, **114**, 1636–45, 1998.
- [54] В Ф Братцев, Г Б Дейнека и И И Тупицин. Применение метода Хартри-Фока к расчету релятивистских атомных волновых функций. *Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ.*, **41**, 2655–64, 1977.
- [55] А Мессиа. *Квантовая механика*, том 2. Наука, Москва, 1978.
- [56] Д Таулес. *Квантовая механика систем многих частиц*. Мир, Москва, 1972.
- [57] М Г Козлов и С Г Порсев. Эффективный гамильтониан для валентных электронов атома. *Оптика и Спектроскопия*, **87**, 384–9, 1999.
- [58] V A Dzuba, V V Flambaum, P G Silvestrov, and O P Sushkov. Correlation potential method for the calculation of energy levels, hyperfine structure and E1 transition amplitudes in atoms with one unpaired electron. *J. Phys. B*, **20**, 1399–412, 1987.
- [59] E Lindroth, A-M Mårtensson-Pendrill, A Ynnerman, and P Öster. Self-consistent treatment of the Breit interaction, with application to the electric dipole moment in thallium. *J. Phys. B*, **22**, 2447–61, 1989.
- [60] M G Kozlov, S G Porsev, and I I Tupitsyn. Breit interaction in heavy atoms. E-print: physics/0004076, 2000.
- [61] М Г Козлов и С Г Порсев. Использование объединенного метода наложения конфигураций и многочастичной теории возмущений для расчета атомов с двумя валентными электронами. *ЖЭТФ*, **111**, 838–46, 1997.
- [62] M G Kozlov and S G Porsev. Polarizabilities of the low-lying levels of barium. *Eur. Phys. J. D*, **5**, 59–63, 1999.
- [63] S G Porsev, Yu G Rakhlina, and M G Kozlov. Calculation of hyperfine structure for ytterbium. *J. Phys. B*, **32**, 1113–20, 1999. [E-print: physics/9810011].

- [64] S G Porsev, Yu G Rakhlina, and M G Kozlov. Electric-dipole amplitudes, lifetimes, and polarizabilities of the low-lying levels of atomic ytterbium. *Phys. Rev. A*, **60**, 2781–5, 1999.
- [65] С Г Порсев, М Г Козлов и Ю Г Рахлина. Высокоточные расчеты E1-амплитуд $^3P_1^o \rightarrow ^1S_0$ переходов в магнии, кальции и стронции. *Письма в ЖЭТФ*, **72(12)**, 862–6, 2000.
- [66] C E Moore. *Atomic Energy Levels*, volume 1-3. Natl. Bur. Stand. (US), Circ. No. 467, Washington, 1958.
- [67] W C Martin, R Zalubas, and L Hagan. *Atomic Energy Levels — The rare-earth Elements*. NBS, Washington, 1978.
- [68] V A Dzuba and W R Johnson. Calculation of the energy levels of barium using B-splines and a combined configuration-interaction and many-body perturbation theory method. *Phys. Rev. A*, **57**, 2459, 1998.
- [69] T A Isaev, N S Mosyagin, M G Kozlov, A V Titov, E Eliav, and U Kaldor. Accuracy of RCC-SD and PT2/CI methods in all-electron and RECP calculations on Pb and Pb²⁺. *J. Phys. B*, **33**, 5139–49, 2000.
- [70] I Lindgren. Effective operators in the atomic hyperfine interaction. *Rep. Prog. Phys.*, **47**, 345–75, 1984.
- [71] A-M Mårtensson-Pendrill. Magnetic moment distributions in Tl nuclei. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 2184–7, 1995.
- [72] V M Shabaev. *Atomic Physics with Heavy Ions*, chapter Hyperfine Structure of Highly Charged Ions, pages 139–59. Springer, Berlin, 1999. Ed. H F Bayer and V P Shevelko.
- [73] O P Sushkov. Breit interaction correction to the hyperfine constant of an external s-electron in many-electron atom. E-print: physics/0010028, 2000.
- [74] M Gustavsson, G Olson, and A Rosen. Hyperfine structure measurements in Ba. *Z. Phys. A*, **290**, 231–9, 1979.
- [75] S G Schmelling. Hyperfine structure in the metastable D states of atomic barium. *Phys. Rev. A*, **9**, 1097, 1974.
- [76] G zu Putliz. Hyperfine structure in Ba. *Ann. der Phys.*, **11**, 248–53, 1963.
- [77] H J Kluge and H Sauter. Levelcrossing experiments in the first excited 1P_1 states of the alkaline earths. *Z. Phys.*, **270**, 295–309, 1974.
- [78] T Olsson, A Rosen, B Fricke, and G Torbohm. Analysis of the electronic structure, hyperfine structure, and volume isotope shifts in the low states of Ba I and Ba II. *Phys. Scr.*, **37**, 730–41, 1988.
- [79] O Töpper, G H Guthöhrlein, and P Hillermann. Measurement of hyperfine structure in Yb. Abstracts of 29 EGAS (Berlin), 1997.
- [80] R W Berends and L Maleki. *J. Opt. Soc. Am. B*, **9**, 332, 1992.

- [81] W-G Jin et al. Systematic study of isotope shifts and hyperfine structures in Yb I. *Journ. Phys. Soc. Jpn.*, **60**, 2896–906, 1991.
- [82] D L Clark, M E Cage, D E Lewis, and G W Greenless. Optical isotopic shifts and hyperfine splittings for Yb. *Phys. Rev. A*, **20**, 239–53, 1979.
- [83] B Budick and J Snir. Hyperfine structure of the $6s6p\ ^1P_1$ level of the stable Yb isotopes. *Phys. Rev.*, **178**, 18–23, 1969.
- [84] I M Savukov and W R Johnson. Equality of L-form and V-form transition amplitudes in relativistic MBPT. *Phys. Rev. A*, **62**, 052506-1–10, 2000.
- [85] S G Porsev, M G Kozlov, Yu G Rakhlina, and A Derevianko. High-precision calculations of electric-dipole amplitudes for transitions between low-lying levels of Mg, Ca, and Sr. *Phys. Rev. A*, **64**, 012508-1–7, 2001.
- [86] J Mitroy. Energy levels and oscillator strengths for neutral calcium. *J. Phys. B*, **26**, 3703–18, 1993.
- [87] J E Hansen, C Laughlin, H W Hart, and G Verboeckhaven. Energy levels, wavefunction compositions and electric dipole transitions in neutral Ca. *J. Phys. B*, **32**, 2099–137, 1999.
- [88] G Zinner, T Binnewies, and F Riehle. Photoassociation of cold Ca atoms. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 2292–5, 2000.
- [89] C J Bowers, D Budker, D DeMille, et al. Experimental investigation of the $^1S_0 \rightarrow ^3D_{1,2}$ forbidden transitions in atomic Yb. *Phys. Rev. A*, **59**, 3513–7, 1999.
- [90] D F Kimball. PNC optical rotation on the $^3P_0 \rightarrow ^1P_1$ transition in atomic Yb. *Phys. Rev. A*, **63**, 052113-1–6, 2001.
- [91] R M Sternheimer. On nuclear quadrupole moments I. *Phys. Rev.*, **80**, 102, 1950.
- [92] R M Sternheimer. On nuclear quadrupole moments II. *Phys. Rev.*, **84**, 244, 1951.
- [93] R M Sternheimer. Effect of the atomic core on the magnetic hyperfine structure. *Phys. Rev.*, **86**, 316, 1952.
- [94] A Dalgarno and J T Lewis. *Proc. Roy. Soc.*, **223**, 70, 1955.
- [95] M G Kozlov, S G Porsev, and V V Flambaum. Manifestation of the nuclear anapole moment in the M1 transitions in bismuth. *J. Phys. B*, **29**, 689–97, 1996.
- [96] H L Schwartz, T M Miller, and B Bederson. Measurement of the static electric dipole polarizabilities of barium and strontium. *Phys. Rev. A*, **10**, 1924–7, 1974.
- [97] B Schuh, C Neureiter, H Jäger, and L Windholz. Stark- and Zeeman effect of resonance lines of Ba I. *Z. Phys. D*, **37**, 149–53, 1996.
- [98] A Kreuztrager, G von Oppen, and W Wefel. Tensor polarizability of the $6s6p\ ^3P_1$ levels of Ba I. *Phys. Lett. A*, **49**, 241–5, 1974.
- [99] J Li and W A van Wijngaarden. Stark-shift measurement of the $(6s)^2\ ^1S_0 \rightarrow (6s6p)^1P_1$ barium transition. *Phys. Rev. A*, **51**, 3560–3, 1995.

- [100] A Kreuztrager and G von Oppen. Measurement of polarizability of Ba. *Z. Phys.*, **265**, 421, 1973.
- [101] D DeMille and M G Kozlov. Stark-induced electric dipole amplitudes for hyperfine transitions. E-print: physics/9801034, 1998.
- [102] E Commins, S Ross, D DeMille, and B Regan. Improved experimental limit on the electric dipole moment of the electron. *Phys. Rev. A*, **50**, 2960–77, 1994.
- [103] M A Bouchiat and C Bouchiat. Parity violation induced by weak neutral currents in atomic physics. *Phys. Lett. B*, **48**, 111, 1974.
- [104] И Б Хриплович. Возможность наблюдения нарушения четности в атомных переходах. *Письма в ЖЭТФ*, **20**, 686–9, 1974.
- [105] Л М Барков и М С Золоторев. Наблюдение несохранения четности в атомных переходах. *Письма в ЖЭТФ*, **27**, 379, 1978.
- [106] D Budker. Parity nonconservation in atoms. In P Herczeg, C M Hoffman, and H V Klapdor-Kleingrothaus, editors, *Proceedings of the Fifth International WEIN Symposium*, pages 418–441, Singapore, 1999. World Scientific.
- [107] M Peskin and T Takeuchi. Estimation of oblique electroweak corrections. *Phys. Rev. D*, **46**, 381–409, 1992.
- [108] W Marciano and J L Rosner. Atomic parity violation as a probe of new physics. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 2963–6, 1990.
- [109] J A Behr, S B Cahn, S B Dutta, A Gorlitz, et al. PNC project for francium. *Hyperfine Interactions*, **81**, 197, 1993.
- [110] L A Orozco et al. Experiment to measure PNC in francium. *AIP Conf. Proc.*, **400**, 107, 1997.
- [111] V V Flambaum and D W Murray. Anapole moment and nucleon weak interaction. *Phys. Rev. C*, **56**, 1641–9, 1997.
- [112] C Bouchiat and C A Piketty. Nuclear spin dependent parity violating electron-nucleus interaction in heavy atoms. *Phys. Lett. B*, **269**, 195–200, 1991.
- [113] W C Haxton and C E Wieman. Atomic parity nonconservation and nuclear anapole moments. E-print: nucl-th/0104026, 2001.
- [114] D DeMille. Parity nonconservation in the $^1S_0 \rightarrow ^3D_1$ transition in Yb. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 4165–8, 1995.
- [115] С Г Порсев, Ю Г Рахлина и М Г Козлов. Несохранение пространственной четности в атомном иттербии. *Письма в ЖЭТФ*, **61**, 449–53, 1995.
- [116] B P Das. Correlation enhanced PNC in atomic Yb. *Phys. Rev. A*, **56**, 1635–8, 1997.
- [117] S G Porsev and M G Kozlov. Calculation of nuclear spin-dependent parity-nonconserving amplitude for hyperfine transition in francium. *Phys. Rev. A*, **64**, 064101-1–4, 2001.

- [118] В В Фламбаум и И Б Хриплович. Новое ограничение на электрический дипольный момент электрона и T -нечетное электрон-ядерное взаимодействие. *ЖЭТФ*, **89**, 1505, 1985.
- [119] J James and P G H Sandars. A parametric approach to nuclear size and shape in atomic PNC. *J. Phys. B*, **32**, 3295–307, 1999.
- [120] P A Vetter, D M Meekhof, P M Majumder, S K Lamoreaux, and E N Fortson. Precise test of electroweak theory from new measurement of PNC in atomic thallium. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 2658–61, 1995.
- [121] N H Edwards, S J Phipp, P E G Baird, and S Nakayama. Precise measurement of PNC optical rotation in atomic thallium. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 2654–7, 1995.
- [122] P K Majumder and L L Tsai. Measurement of electric quadrupole amplitude within the $6p_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ transition in atomic thallium. *Phys. Rev. A*, **60**, 267–72, 1999.
- [123] E N Fortson, Y Pang, and L Wilets. Nuclear-structure effects in atomic parity nonconservation. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 2857–60, 1990.
- [124] В Н Новиков и И Б Хриплович. Несохранение четности в радиодиапазоне. *Письма в ЖЭТФ*, **22**, 162–6, 1975.
- [125] В Г Горшков, В Ф Ежов, М Г Козлов и А И Михайлов. P -нечетные эффекты в сверхтонких переходах в атомах H, K и Cs. *ЯФ*, **48**, 1363–8, 1988.
- [126] M S Safronova and W R Johnson. High-precision calculation of the parity-nonconserving amplitude in francium. *Phys. Rev. A*, **62**, 022112-1–7, 2000.
- [127] S A Blundell, J Sapirstein, and W R Johnson. High accuracy calculation of parity nonconservation in Cs and implications for particle physics. *Phys. Rev. D*, **45**, 1602–22, 1992.
- [128] A Derevianko. Reconciliation of the measurement of parity nonconservation in Cs with the standard model. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1618–21, 2000.
- [129] M G Kozlov, S G Porsev, and I I Tupitsyn. Breit correction to the parity nonconserving amplitude in cesium. In F Fusi and F Cervelli, editors, *XVII ICAP Book of Abstracts*, page A15, Piza, 2000. European Laboratory for Nonlinear Spectroscopy.
- [130] M G Kozlov, S G Porsev, and I I Tupitsyn. High accuracy calculation of $6s \rightarrow 7s$ parity-nonconserving amplitude in Cs. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 3260–3, 2001.
- [131] V A Dzuba, C Harabati, W R Johnson, and M S Safronova. Breit correction to the PNC amplitude in cesium. *Phys. Rev. A*, **63**, 044103-1–5, 2001.
- [132] S C Bennett, J L Roberts, and C E Wieman. Measurement of the dc Stark shift of the $6s \rightarrow 7s$ transition in atomic Cs. *Phys. Rev. A*, **59**, R16–8, 1999.
- [133] V A Dzuba and V V Flambaum. Off-diagonal hyperfine interaction and parity non-conservation in Cs. *Phys. Rev. A*, **62**, 052101-1–5, 2000.

- [134] D Vretenar, G A Lalazissis, and P Ring. Calculation of neutron distribution in ^{133}Cs . *Phys. Rev. C*, **62**, 045502, 2000.
- [135] M G Kozlov, S G Porsev, and W R Johnson. Parity non-conservation in thallium. *Phys. Rev. A*, **64**, 052107-1-7, 2001. [E-print: physics/0105090].
- [136] E Eliav et al. Calculated energy levels of thallium and eka-thallium (element 113). *Phys. Rev. A*, **53**, 3926-33, 1996.
- [137] H Merlitz et al. Core effects on ionization potentials in thallium. *Phys. Rev. A*, **63**, 022507-1-4, 2001.
- [138] А А Радциг и Б М Смирнов. *Параметры Атомов и Атомных Ионов: Справочник*. Энергоатомиздат, Москва, 1986.
- [139] V A Dzuba, V V Flambaum, P G Silvestrov, and O P Sushkov. Calculation of parity non-conservation in Tl. *J. Phys. B*, **20**, 3297-311, 1987.
- [140] J C Hsieh and J C Baird. Level-crossing spectroscopy in Tl. *Phys. Rev. A*, **6**, 141, 1972.
- [141] A Gallagher and A Lurio. Thallium oscillator strengths and $6d\ ^2D_{3/2}$ state hyperfine structure. *Phys. Rev.*, **136**, A87, 1964.
- [142] N P Penkin and L N Shabanova. Oscillator strengths for Tl I. *Opt. Spectrosc.*, **14**, 87-91, 1963.
- [143] J V James, C C Wang, and C Doty. Lifetimes of $n\ 2P$ states of thallium by analysis of cascade fluorescence following two-photon excitation. *Phys. Rev. A*, **34**, 1117, 1986.
- [144] H Gould. Tensor polarizability of $6p_{3/2}$ level of Tl. *Phys. Rev. A*, **14**, 922-30, 1976.
- [145] P Vetter et al. $E2$ -amplitude for $6p_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ transition in Tl. Цитируется по [71], 1995.
- [146] B W Linn and P G H Sandars. Radiative corrections to atomic PNC. *J. Phys. B*, **27**, 1469, 1994.
- [147] I Bednyakov et al. Standard model in strong fields: electroweak radiative corrections for highly charged ions. *Phys. Rev. A*, **61**, 012103-1-9, 2000.
- [148] H De Vries, C W De Jager, and C De Vries. Nuclear charge distributions. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **36**, 495-515, 1987.
- [149] C J Horowitz et al. Parity violating measurements of neutron densities. *Phys. Rev. C*, **63**, 025501-1-11, 2001.
- [150] N S Mosyagin, A V Titov, and Z Latajka. Generalized relativistic effective core potential II. *Int. J. Quant. Chem.*, **63**, 1107-22, 1997.
- [151] A V Titov, N S Mosyagin, and V E Ezhov. P, T -odd spin-rotational Hamiltonian for YbF molecule. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 5346-9, 1996.

- [152] M G Kozlov and V F Ezhov. Enhancement of the electric dipole moment of the electron in the YbF molecule. *Phys. Rev. A*, **49**, 4502–6, 1994.
- [153] M G Kozlov. Enhancement of the electric dipole moment of the electron in the YbF molecule. *J. Phys. B*, **30**, L607–12, 1997. [E-print: physics/9705042].
- [154] L B Knight, Jr. and W Weltner, Jr. On the spin-doubling constant, γ , and g tensor in $^2\Sigma$ molecules. *J. Chem. Phys.*, **53**, 4111–5, 1970.
- [155] L B Knight, W C Easley, and W Weltner. Hyperfine interaction and chemical bonding in MgF, CaF, SrF, and BaF molecules. *J. Chem. Phys.*, **54**, 322, 1971.
- [156] М Г Козлов. Полуэмпирический расчет P- и P,T-нечетных эффектов в двухатомных молекулах. *ЖЭТФ*, **89**, 1933–40, 1985.
- [157] Ch Ryzlewicz et al. Measurement of hyperfine structure of BaF in molecular beam. *Chem. Phys.*, **71**, 389, 1980.
- [158] F Parpia. *Ab initio* calculation of the enhancement of the EDM of an electron in the YbF. *J. Phys. B*, **31**, 1409–30, 1998.
- [159] M G Kozlov, A V Titov, N S Mosyagin, and P V Souchko. Enhancement of the electric dipole moment of the electron in BaF molecule. *Phys. Rev. A*, **56**, R3326–9, 1997. [E-print: physics/9707011].
- [160] N S Mosyagin, M G Kozlov, and A V Titov. Electric dipole moment of the electron in the YbF molecule. *J. Phys. B*, **31**, L763–7, 1998. [E-print: physics/9806001].
- [161] H M Quiney, H Skaane, and I P Grant. Hyperfine and P, T -odd effects in YbF $^2\Sigma$. *J. Phys. B*, **31**, L85–95, 1998.
- [162] S A Kotochigova and I I Tupitsyn. Theoretical investigation of rare-earth and barium spectra by the Hartree-Fock-Dirac method. *J. Phys. B*, **20**, 4759–66, 1987.
- [163] E R Davidson. Solution of the eigenvalue problem for sparse matrices. *J. Comput. Phys.*, **17**, 87, 1975.