

01

Прямой расчёт переходных матричных элементов в релятивистской теории связанных кластеров

© А.В. Олейниченко^{1,2}, А.В. Зайцевский^{1,3}, С.В. Кондратьев³, Э. Элиав⁴

¹ НИЦ „Курчатовский институт“ — ПИЯФ,
188300 Гатчина, Россия

² Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
141701 Долгопрудный, Россия

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия

⁴ Тель-Авивский университет,
69978 Тель-Авив, Израиль

e-mail: oleynichenko_av@pmpi.nrcki.ru, zaitsevskii_av@pmpi.nrcki.ru, ephraim@tauex.tau.ac.il

Поступила в редакцию 14.10.2023 г.

В окончательной редакции 20.10.2023 г.

Принята к публикации 27.10.2023 г.

Реализована процедура расчета переходных матричных элементов операторов одночастичных свойств многоэлектронных систем в рамках релятивистской теории связанных кластеров в пространстве Фока. Процедура основана на приближении второго порядка по кластерным амплитудам для эффективного оператора свойства и обеспечивает связность его диаграммного представления и точную размерную согласованность. Приведены результаты пилотных расчетов дипольных моментов электронных переходов между низколежащими состояниями и радиационных времен жизни возбужденных состояний атомов Sr и Ra.

Ключевые слова: релятивистская теория связанных кластеров, дипольные моменты перехода, радиационные времена жизни, обобщенные релятивистские псевдопотенциалы.

DOI: 10.61011/OS.2023.11.57024.5658-23

1. Введение

Количественное прогнозирование вероятностей излучательных электронных переходов атомов, молекул и кластеров, времен жизни возбужденных состояний и коэффициентов ветвления для процессов их распада необходимо для развития теоретической молекулярной и атомной спектроскопии, фотохимии, создания эффективных схем лазерного синтеза ультрахолодного вещества, разработки новых лазерных сред, плазменных технологий и других приложений. Предварительная теоретическая оценка характеристик излучательных процессов имеет особое значение для быстро прогрессирующей области – экспериментальной спектроскопии атомов и молекул соединений тяжелых элементов, не имеющих стабильных изотопов [1,2]. Именно с этими объектами связываются перспективы обнаружения эффектов, не описываемых Стандартной моделью фундаментальных взаимодействий, в низкоэнергетических („настольных“) экспериментах [3–5].

Одним из наиболее перспективных средств неэмпирического моделирования обширных классов низколежащих электронных состояний систем, включающих атомы нижней части периодической таблицы, является релятивистский метод связанных кластеров в формулировке для пространства Фока Fock space relativistic coupled cluster, FS RCC; [6]). Будучи высокоэффектив-

ным средством получения информации об энергетических характеристиках и средних значениях операторов свойств, определяющих изменение энергии состояний при наложении внешнего возмущения, метод FS RCC в меньшей степени приспособлен для вычисления переходных значений свойств (недиагональных матричных элементов), в том числе дипольных моментов электронных переходов, определяющих вероятности большинства излучательных процессов в атомах и молекулах. Известный бивариационный подход к расчету этих величин [7–9] весьма сложен и, насколько нам известно, до сих пор не реализован в общем случае для двух- или четырехкомпонентных релятивистских моделей электронной структуры молекул; громоздкость вычислительной схемы усугубляется необходимостью выполнения независимого расчета для каждой пары состояний, тогда как энергии всех исследуемых состояний определяются одновременно как собственные значения эффективного гамильтониана FS RCC.

На практике хорошо зарекомендовал себя конечно-разностный (finite-field, FF) метод вычисления переходных свойств [10–12], основанный на использовании приближенного недиагонального соотношения Гельмана–Фейнмана для эффективных операторов [13]. С его помощью матричные элементы оператора свойства получаются одновременно для всех пар исследуемых состояний на основании анализа реакции собственных векторов

эффективного гамильтониана FS RCC на внешнее возмущение. Тем не менее объем необходимых дополнительных вычислений оказывается в лучшем случае — для низкосимметричных систем — сравним с тем, что требуется для решения амплитудных уравнений метода FS RCC, а в худшем — когда внешнее возмущение понижает симметрию изучаемого объекта — многократно его превосходит.

Более экономичные расчетные схемы предполагают прямое приближенное построение эффективного оператора свойства с заменой формально бесконечного разложения в ряд по степеням кластерных амплитуд суммой нескольких первых членов [14–20] и последующее вычисление его матричных элементов между собственными векторами эффективного гамильтониана. До последнего времени область применения подобных схем ограничивалась описанием переходов в атомах и атомных ионах (как правило, между состояниями с одним электроном за пределами замкнутой оболочки). В 2023 г. [21] схема такого типа была реализована в рамках программного комплекса для молекулярных расчетов. Ее использование в сочетании с формулировкой метода FS RCC для промежуточных эффективных гамильтонианов и неполных главных модельных пространств [22] сделало возможным приложение к описанию переходов между состояниями довольно сложной композиции; в частности, она была успешно применена к оценке радиационных времен жизни возбужденных электронных состояний молекулы ThO. Недостатком указанной схемы следует считать то обстоятельство, что получаемые приближенные эффективные операторы (за исключением тривиального случая отбрасывания всех слагаемых, зависящих от кластерных амплитуд) не допускают представления в терминах связанных диаграмм Гугенгольца–Брандова и, следовательно, не обеспечивают физически корректного поведения результирующих оценок переходных значений свойства при фрагментации рассматриваемой системы. В упомянутой работе [21] была продемонстрирована принципиальная возможность устранения этого недостатка при сохранении всех членов разложения эффективного оператора свойства до второго порядка по кластерным амплитудам включительно.

Ниже описана реализация метода вычисления переходных свойств в рамках теории FS RCC с использованием эффективных операторов, представимых только связными диаграммами. Приводятся результаты приложений к описанию $E1$ -переходов между низколежащими состояниями атома Sr, о вероятностях которых имеются достаточно надежные данные эксперимента, и Ra, представляющего особый интерес для экспериментов по поиску эффектов нарушения дискретных симметрий фундаментальных взаимодействий [23–25]. Разработанная вычислительная технология ориентирована преимущественно на исследование свойств переходов в многоатомных системах, и обращение к атомным объектам

связано с более высокой точностью экспериментальных данных о вероятностях переходов для этих систем.

2. Прямой метод расчета недиагональных матричных элементов

Решение релятивистского аналога многоэлектронного уравнения Шредингера с гамильтонианом H в рамках метода FS RCC сводится к выделению полного (со всевозможными способами распределения квазичастиц по «активным» спинорам) модельного подпространства в пространстве волновых функций и построению экспоненциально параметризованного волнового оператора Ω , восстанавливающего точные волновые функции ψ_i по их проекциям на модельное пространство — модельным векторам $\tilde{\psi}_i$ [6,26–28]:

$$|\psi_i\rangle = \Omega|\tilde{\psi}_i\rangle, \quad \Omega = \{\exp(T)\}, \quad (1)$$

где кластерный оператор T представляется линейной комбинацией операторов возбуждений, коэффициенты которой называют кластерными амплитудами, а скобки $\{\}$ означают нормальное упорядочивание операторов вторичного квантования по отношению к выбранному вакууму Ферми. Модельные векторы $\tilde{\psi}_i$ суть правые собственные векторы оператора эффективного гамильтониана в модельном пространстве, $\tilde{H} = (V\Omega)_{\text{cl,conn}}$, где индекс „cl“ означает закрытую (closed) часть оператора (не выводящую за пределы модельного пространства), а индекс „conn“ — сумму его слагаемых, представимых связными (connected) диаграммами.

Если $\tilde{\psi}_i$ нормированы на единицу, то нормировка искомого волнового функции нетривиальна,

$$\langle\psi_i|\psi_i\rangle = \langle\tilde{\psi}_i|(\Omega^\dagger\Omega)_{\text{cl}}|\tilde{\psi}_i\rangle = N_i^2. \quad (2)$$

Определим эффективный оператор \tilde{O} , соответствующий квантово-механическому оператору O некоторого одночастичного свойства, согласно формуле [29]

$$\tilde{O} = (\Omega^\dagger\Omega)_{\text{cl}}^{-1}(\Omega^\dagger O \Omega)_{\text{cl}} \quad (3)$$

(предполагается, что обращение оператора $(\Omega^\dagger\Omega)_{\text{cl}}$ производится в модельном пространстве). Матричный элемент свойства $O_{if} = \langle\psi_i|O|\psi_f\rangle$ может быть вычислен исходя из эффективного оператора и модельных векторов как

$$O_{if} = N_i N_f^{-1} \langle\tilde{\psi}_i^{\perp}|\tilde{O}|\tilde{\psi}_f\rangle, \quad (4)$$

где $\tilde{\psi}_i^{\perp}$ — левый собственный вектор эффективного гамильтониана, $\langle\tilde{\psi}_i^{\perp}|\tilde{\psi}_j\rangle = \delta_{ij}$. Для многих свойств, представляемых эрмитовыми операторами, в том числе для дипольных моментов переходов, физический смысл имеют не матричные элементы сами по себе, а квадраты их абсолютных величин $|O_{if}|^2$. В этом случае можно не

вычислять нормировочные множители N_i и N_f , так как из (3) и эрмитовости O немедленно следует

$$|O_{if}|^2 = |\langle \tilde{\psi}_i^{\perp} | \tilde{O} | \tilde{\psi}_f \rangle| |\langle \tilde{\psi}_f^{\perp} | \tilde{O} | \tilde{\psi}_i \rangle|. \quad (5)$$

Для экспоненциального оператора $\Omega = \{e^T\}$ как $(\Omega^\dagger \Omega)_{cl}$, так и $(\Omega^\dagger O \Omega)_{cl}$ представляются формально бесконечными рядами. Наиболее очевидный приближенный подход к построению матрицы эффективного оператора (3), ранее использованный в работе [21], заключается в вычислении матриц $(\Omega^\dagger \Omega)_{cl}$ и $(\Omega^\dagger O \Omega)_{cl}$ в модельном пространстве с исключением слагаемых со степенями T выше заданной K (иными словами, в K -м порядке по кластерным амплитудам), точном обращении первой из них и подстановке результатов в правую часть уравнения (3). Однако такой подход не обеспечивает отсутствие в приближенном эффективном операторе вкладов, соответствующих несвязным диаграммам, что приводит к потере размерной согласованности и соответственно физически некорректному поведению расчетных матричных элементов свойства при фрагментации системы. Альтернативное, на первый взгляд более грубое, приближение может быть получено путем представления обратной матрицы рядом Тейлора

$$(\Omega^\dagger \Omega)_{cl}^{-1} = (1 + (T^\dagger T)_{cl} + \dots)^{-1} = 1 - (T^\dagger T)_{cl} + \dots \quad (6)$$

и отбрасывания в соответствующем выражении для \tilde{O} всех слагаемых, содержащих степени T выше заданного значения K . В случае $K = 2$

$$\tilde{O}(2) = \left(O + T^\dagger O + OT + \frac{\{(T^\dagger)^2\}}{2} O + T^\dagger OT + O \frac{\{T^2\}}{2} - (T^\dagger T)_{cl} O \right)_{cl}. \quad (7)$$

В работе [21] было доказано точное взаимное уничтожение всех вкладов в $\tilde{O}(2)$, соответствующих несвязным диаграммам: $\tilde{O}(2) = \tilde{O}(2)_{conn}$. Поэтому расчетная схема, основанная на приближении (7), обеспечивает размерную согласованность результатов и, несмотря на пренебрежение частью слагаемых, представляется для систем с большим числом коррелируемых электронов более корректной, чем использованная в [21].

Применение приближений низших порядков по кластерному оператору T ($K \leq 2$) для вычисления матричных элементов свойств является обоснованным только в тех случаях, когда кластерные амплитуды невелики. Учёт слагаемых более высоких порядков по T возможен, однако приводит к взрывному росту числа соответствующих им диаграмм Гунгенгольца–Брандова.

Описанный способ приближенного вычисления эффективных операторов свойств с точностью до K -го порядка $\tilde{O}(K)$, $K \leq 2$, был реализован в пакете программ EXP-T [30] для вариантов метода FS RCC с включением одно- и двукратных (FS RCCSD) и дополнительно трехкратных (FS RCCSDT) возбуждений в кластерный оператор T .

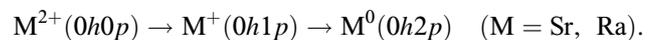
3. Детали вычислительной процедуры

Для оценки точности и надёжности предложенного подхода с его помощью были рассчитаны дипольные моменты разрешённых переходов $E1$ между низколежащими состояниями атомов Sr и Ra.

Количественное воспроизведение характеристик электронных переходов в тяжелых атомах и их соединениях предполагает использование высокоточных приближений для релятивистского гамильтониана. В настоящей работе гамильтониан определялся моделью двухкомпонентных обобщённых релятивистских псевдопотенциалов [31]. Модель учитывала эффекты брейтовского межэлектронного взаимодействия [32], конечного размера атомного ядра [33], а для Ra также поправки на собственную энергию электрона и поляризацию вакуума [22]. Из явного рассмотрения исключались оболочки атомов с главными квантовыми числами $n \leq 3$ для Sr и $n \leq 4$ для Ra. Применительно к расчету низкоэнергетических процессов такая модель превосходит в точности четырехкомпонентную модель Дирака–Кулона и обычно не уступает в этом отношении приближению Дирака–Кулона–Брейта [34].

Компоненты одноэлектронных спиноров представлялись в виде разложений по базису примитивных гауссовых функций. Базисный набор для Sr включал функции $(11s11p8d7f5g4h3i)$ и был сконструирован на основе наборов ANO-RCC [35]. Базис для Ra состава $(17s14p12d11f8g7h6i)$ был взят из работы [22]. Расчётные значения энергий возбуждения и дипольных моментов переходов были устойчивы относительно дальнейшего расширения этих наборов без увеличения максимального значения углового момента, невозможного в использованной версии программ.

Моделирование электронных состояний атомов было выполнено в приближении FS RCCSD. Состояния нейтрального атома конструировались в секторе пространства Фока $0h2p$ (два электрона над замкнутой оболочкой); основное состояние двукратно заряженного атомного иона рассматривалось как вакуум Ферми:



Как правило, применение метода FS RCC к состояниям с двумя и более электронами над замкнутой оболочкой сопряжено с проблемой вторгающихся состояний, которая приводит к невозможности решения амплитудных уравнений стандартным методом Якоби [6]. Эта проблема была устранена при помощи недавно предложенной техники промежуточного гамильтониана с неполными главными модельными пространствами [22]. Модельное пространство рассматривалось как прямая сумма „главного“ (как правило, неполного) и буферного подпространств; энергетические знаменатели, соответствующие возбуждениям из буферного подпространства, модифицировались посредством имитации мнимых динамических сдвигов [11]. Полное модельное пространство для атома Sr

Таблица 1. Энергии возбуждения атомов Sr и Ra в низколежащие электронные состояния (см^{-1}). ΔE обозначает отклонение (см^{-1}) энергий возбуждения, рассчитанных методом FS RCCSD, от экспериментально измеренных [38]

$^1S_0 \rightarrow$	Sr		Ra	
	Эксперимент	ΔE	Эксперимент	ΔE
$^3P_0^o$	14318	14	13078	-26
$^3P_1^o$	14504	12	13999	-22
$^3P_2^o$	14899	8	16689	-24
3D_1	18159	61	13716	180
3D_2	18219	62	13994	173
3D_3	18319	63	14707	164
1D_2	20150	114	17081	177
$^1P_0^o$	21698	131	20716	79

соответствовало всем возможным распределениям двух электронов по „активным“ спинорам $4df$, $5spdf$, $6spdf$, $7sp$, а неполное главное модельное подпространство растягивалось конфигурациями $5s^2$, $5s4d$, $5s5p$, $5s6s$, $5s6p$ и $5s5d$. В случае атома Ra активное пространство включало спиноры $5f$, $6df$, $7sp$, $8sp$, $9sp$, $10sp$, $11s$, а главное модельное подпространство — конфигурации $7s^2$, $7s6d$ и $7s7p$.

Решения релятивистских уравнений Хартри–Фока для вакуумного состояния и необходимые интегралы в базе хартри–фовских спиноров были получены с помощью пакета программ DIRAC [36,37], дополненного библиотекой LIBGRPP [34] для вычисления интегралов от операторов обобщённых релятивистских псевдопотенциалов. Все расчёты методом связанных кластеров были выполнены программой EXP-T [30]. Времена жизни возбуждённых состояний вычислены с использованием экспериментальных значений энергий возбуждения атомов Sr и Ra [38].

4. Результаты и их обсуждение

Результаты расчётов энергий возбуждения и излучательных характеристик атомов стронция и радия представлены в табл. 1–4. В случае атома Sr погрешность расчёта энергий возбуждения не превышает нескольких десятков обратных сантиметров для состояний, в которых доминируют спиновые триплеты, и несколько возрастает для преимущественно синглетных состояний 1D_2 и $^1P_0^o$. Погрешность для D -состояний атома Ra несколько выше, до 180 см^{-1} . Отклонения расчётных данных для Ra от экспериментальных обусловлены сложностью описания динамических корреляций в состояниях с относительно высоким орбитальным моментом, особенно в случае доминирования низкоспиновых компонент.

В табл. 2 и 3 представлены скалярные квадраты $|d|^2$ матричных элементов оператора дипольного момента

Таблица 2. Расчётные значения скалярных квадратов дипольных моментов электронных переходов $|d|^2$ (а. у.) между низколежащими состояниями атома стронция (с учётом суммирования по состояниям нижнего уровня). $\tilde{D}(0)$ — зависящие от кластерных амплитуд вклады в \tilde{D} не учитываются; $\tilde{D}(2)$ — эффективный оператор включает слагаемые до второго порядка по T ; FF — конечно-разностный метод [10]; «CI+all-order» — комбинированный релятивистский метод расчёта атомов [39]

Sr		$ d ^2$, а. у.			
Переходы		$\tilde{D}(0)$	FF	$\tilde{D}(2)$	CI+all-order [40]
$^3P_1^o$	$\rightarrow ^1S_0$	0.0081	0.0073	0.0073	0.0083
3D_1	$\rightarrow ^3P_0^o$	2.620	2.366	2.386	2.385
	$\rightarrow ^3P_1^o$	1.973	1.783	1.798	1.796
	$\rightarrow ^3P_2^o$	0.133	0.120	0.121	0.121
3D_2	$\rightarrow ^3P_1^o$	3.541	3.202	3.228	3.231
	$\rightarrow ^3P_2^o$	1.193	1.081	1.089	1.090
3D_3	$\rightarrow ^3P_2^o$	4.780	4.335	4.367	4.379
1D_2	$\rightarrow ^3P_1^o$	0.0071	0.0064	0.0064	—
	$\rightarrow ^3P_2^o$	0.0019	0.0017	0.0018	—
$^1P_1^o$	$\rightarrow ^1S_0$	10.083	9.362	9.227	9.265
	$\rightarrow ^3D_1$	0.0012	0.0011	0.0011	—
	$\rightarrow ^3D_2$	0.0031	0.0027	0.0027	—
	$\rightarrow ^1D_2$	1.079	1.139	1.144	—

Таблица 3. Расчётные скалярные квадраты дипольных моментов $|d|^2$ (а. у.) электронных переходов между низколежащими состояниями атома радия (с учётом суммирования по состояниям нижнего уровня). Обозначения те же, что в табл. 2

Ra		$ d ^2$, а. у.			
Переходы		$\tilde{D}(0)$	FF	$\tilde{D}(2)$	CI+MBPT [41]
3D_1	$\rightarrow ^3P_0^o$	3.396	2.851	2.865	2.990
	$\rightarrow ^1S_0$	0.510	0.421	0.419	0.495
	$\rightarrow ^3D_1$	2.520	2.129	2.140	2.208
$^3P_2^o$	$\rightarrow ^3D_2$	7.164	6.064	6.090	6.401
	$\rightarrow ^3D_1$	0.107	0.092	0.093	0.095
	$\rightarrow ^3D_2$	1.502	1.302	1.307	1.357
1D_2	$\rightarrow ^3D_3$	8.750	7.635	7.660	8.039
	$\rightarrow ^3P_1^o$	0.043	0.035	0.037	0.024
	$\rightarrow ^3P_2^o$	0.062	0.055	0.055	0.052
$^1P_1^o$	$\rightarrow ^1S_0$	11.480	9.983	9.911	10.098
	$\rightarrow ^3D_1$	0.055	0.052	0.052	0.063
	$\rightarrow ^3D_2$	0.221	0.192	0.195	0.220
	$\rightarrow ^1D_2$	3.202	3.130	3.068	3.390

($O = D$) электронных переходов, вычисленные в рамках различных приближений. Наиболее простой способ получения оценок моментов переходов заключается в вычислении матричных элементов обычного оператора координаты с модельными векторами (приближение нулевого порядка по T , $\tilde{D}(0)$). Такие оценки, как правило, оказываются завышенными [12], что имеет место и в случае атомов Sr и Ra. Значения $|d|^2$ для исследованных

Таблица 4. Радиационные ($E1$) времена жизни возбуждённых состояний атомов Sr и Ra. Расчётные значения получены в рамках приближения $\tilde{D}(2)$

	Sr		Ra	
	Теория	Эксперимент	Теория	Эксперимент
$^3P_0^o$	–	–	–	–
$^3P_1^o$	22.1 μ s	21.3±0.5 μ s [42]	429 ns	422±20 ns [43]
$^3P_2^o$	–	–	5.64 μ s	нет данных
3D_1	2.17 μ s	2.18±0.01 μ s [44]	665 μ s	510±60 μ s [45]
3D_2	2.40 μ s	нет данных	–	–
3D_3	2.82 μ s	нет данных	–	–
1D_2	351 μ s	410±10 μ s [46]	452 μ s	385±45 μ s [47]
$^1P_0^o$	5.24 ns	5.263±0.004 ns [48]	5.59 ns	нет данных

пар состояний, полученные конечно-разностным методом (FF) и прямым методом во втором порядке по T ($\tilde{D}(2)$) отличаются друг от друга не более чем на 2%, что косвенно свидетельствует о высокой точности и надёжности обоих этих подходов. Отметим, что объем вычислений при применении прямого метода пренебрежимо мал по сравнению с таковым для решения амплитудных уравнений FS RCC.

Ввиду того, что экспериментальные данные по парциальным временам жизни возбужденных состояний Sr и Ra недоступны, полученные значения $|d|^2$ сравнивались с результатами наиболее точных релятивистских расчётов в рамках подходов CI+all-order (комбинация методов конфигурационного взаимодействия (CI) и связанных кластеров) [40] и CI+MBPT (комбинация CI с теорией возмущений второго порядка) [41]. Отличия результатов FS RCC / $\tilde{D}(2)$ и CI+all-order для Sr не превышают 0.4%, за исключением формально запрещенного по спину перехода $^3P_1^o \rightarrow ^1S_0$ (12%). Для Ra результаты FS RCC / $\tilde{D}(2)$ и CI+MBPT в среднем отличаются на несколько процентов, однако отличия резко возрастают для запрещённых по спину переходов (до 35% для $^1D_2 \rightarrow ^3P_1^o$). Вероятно, это расхождение обусловлено недостаточно высокой точностью комбинированного метода CI+MBPT, опирающегося на теорию возмущений второго порядка.

В табл. 4 представлены времена жизни τ исследованных возбуждённых состояний, рассчитанные в приближении $\tilde{D}(2)$ с учетом всех разрешенных $E1$ каналов распада и измеренные экспериментально. В большинстве случаев расчётные времена жизни, найденные с использованием эффективных операторов $\tilde{D}(2)$ и конечно-разностной техники, находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями. Заметные расхождения имеют место лишь для наиболее долгоживущих состояний (расчетные времена жизни превышают измеренные на 14% для 1D_2 Sr и 30% для 1D_2 Ra). Именно для таких состояний следует ожидать занижения экспериментальных оценок радиационных времен жизни ввиду трудности учета эффектов нерадиационных каналов

распада, особенно в технически сложных экспериментах с радиоактивным Ra. Отметим, что при пренебрежении прямыми вкладами кластерных амплитуд в эффективный оператор (вариант $\tilde{D}(0)$) расчетные времена жизни уменьшаются, что формально соответствует уменьшению расхождения теоретических и измеренных величин. Нельзя также исключить определенные погрешности теоретических оценок ввиду упоминавшихся выше трудностей описания состояний с низким спином и высокими значениями пространственного углового момента.

5. Заключительные замечания

Пилотные расчеты дипольных моментов переходов между низколежащими состояниями атомов Sr и Ra продемонстрировали высокую точность и надёжность прямой схемы вычисления переходных матричных элементов операторов свойств в рамках релятивистского метода связанных кластеров в пространстве Фока, основанной на построении матрицы эффективного оператора свойств с точностью до слагаемых второго порядка по кластерным амплитудам включительно. Необходимо подчеркнуть, что предлагаемый подход и его программная реализация, будучи применимы к описанию переходов в атомах, ориентированы главным образом на приложения к молекулярным системам, в том числе многоатомным, и кластерным моделям примесей в твёрдом теле. Перспективы таких приложений связаны с высокой экономичностью схемы и физически корректным поведением для систем с большим числом электронов (размерной согласованностью) вследствие представимости эффективных операторов в терминах связанных диаграмм.

Дальнейшее увеличение точности расчётов может быть достигнуто в первую очередь за счёт включения в модель операторов трёхкратных возбуждений (приближение CCSDT), вклад которых может оказаться весьма существенным для систем с более сложной композицией электронных состояний. Интерес для фундаментальной теории многочастичных систем представило бы доказательство утверждения о связности выражения (3) в произвольном конечном порядке по T . Найденные радиационные характеристики атома радия могут быть полезными при планировании экспериментов по прямому лазерному охлаждению [25] и поиску нарушений дискретных симметрий фундаментальных взаимодействий.

Благодарности

Авторы признательны А.М. Попову, М.С. Сафроновой и А.В. Столярову за содержательные дискуссии. Расчёты выполнены с использованием вычислительных ресурсов федерального центра коллективного пользования научным оборудованием „Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок

мега-класса“ НИЦ „Курчатовский институт“ — ПИЯФ, <http://ckp.nrcki.ru/>.

Финансирование работы

Разработка представленного варианта прямого метода расчета недиагональных матричных элементов свойств и моделирование переходов в атоме Ra выполнены А.В.О. и А.В.З. в Петербургском институте ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра „Курчатовский институт“ за счет гранта Российского научного фонда № 20-13-00225-П, <https://www.rscf.ru/project/23-13-45028/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.F. Garcia Ruiz, R. Berger, J. Billowes, C.L. Binnersley, M.L. Bissell, A.A. Breier, A.J. Brinson, K. Chrysalidis, T.E. Cocolios, B. Cooper, K.T. Flanagan, T.F. Giesen, R.P. de Groote, S. Franchoo, F.P. Gustafsson, T. Isaev, A. Koszorús, G. Neyens, H.A. Perrett, C.M. Ricketts, S. Rothe, L. Schweikhard, A.R. Vernon, K.D.A. Wendt, F. Wienholtz, S.G. Wilkins, X.F. Yang. *Nature*, **581**, 396 (2019). DOI: 10.1038/s41586-020-2299-4
- [2] S.M. Udrescu, A.J. Brinson, R.F. Garcia Ruiz, K. Gaul, R. Berger, J. Billowes, C.L. Binnersley, M.L. Bissell, A.A. Breier, K. Chrysalidis, T.E. Cocolios, B.S. Cooper, K.T. Flanagan, T.F. Giesen, R.P. de Groote, S. Franchoo, F.P. Gustafsson, T.A. Isaev, A. Koszorús, G. Neyens, H.A. Perrett, C.M. Ricketts, S. Rothe, A.R. Vernon, K.D.A. Wendt, F. Wienholtz, S.G. Wilkins, X.F. Yang. *Phys. Rev. Lett.*, **127**, 033001 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevLett.127.033001
- [3] M.G. Kozlov, L.N. Labzowsky. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **28**, 1933 (1995). DOI: 10.1088/0953-4075/28/10/008
- [4] M.S. Safronova, D. Budker, D. DeMille, D.F.J. Kimball, A. Derevianko, C.W. Clark. *Rev. Mod. Phys.*, **90**, 025008 (2018). DOI: 10.1103/RevModPhys.90.025008
- [5] L.V. Skripnikov, N.S. Mosyagin, A.V. Titov, V.V. Flambaum. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 18374 (2020). DOI: 10.1039/D0CP01989E
- [6] E. Eliav, A. Borschevsky, A. Zaitsevskii, A.V. Oleynichenko, U. Kaldor. *Relativistic Fock-space coupled cluster method: theory and recent applications, in Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering* (Elsevier, Amsterdam, 2022). DOI: 10.1016/B978-0-12-821978-2.00042-8
- [7] K.R. Shamasundar, S. Asokan, S. Pal. *J. Chem. Phys.*, **120**, 6381 (2004). DOI: 10.1063/1.1652436
- [8] J. Gupta, N. Vaval, S. Pal. *J. Chem. Phys.*, **139**, 074108 (2013). DOI: 10.1063/1.4817943.
- [9] D. Bhattacharya, N. Vaval, S. Pal. *J. Chem. Phys.*, **138**, 094108 (2013). DOI: 10.1063/1.4793277
- [10] A.V. Zaitsevskii, L.V. Skripnikov, A.V. Kudrin, A.V. Oleinichenko, E. Eliav, A.V. Stolyarov. *Opt. Spectrosc.*, **124**, 451 (2018). DOI: 10.1134/s0030400x18040215
- [11] A.V. Oleynichenko, L. Skripnikov, A. Zaitsevskii, E. Eliav, V.M. Shabaev. *Chem. Phys. Lett.*, **756**, 137825 (2020). DOI: 10.1016/j.cplett.2020.137825
- [12] A. Zaitsevskii, A.V. Oleynichenko, E. Eliav. *Symmetry*, **12**, 1845 (2020). DOI: 10.3390/sym12111845
- [13] A. Zaitsevskii, A.P. Pychtchev. *Eur. Phys. J. D*, **4**, 303 (1998). DOI: 10.1007/s100530050213
- [14] S.A. Blundell, W.R. Johnson, J. Sapirstein. *Phys. Rev. A*, **43**, 3407 (1991). DOI: 10.1103/physreva.43.3407
- [15] M.S. Safronova, W.R. Johnson, A. Derevianko. *Phys. Rev. A*, **60**, 4476 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevA.60.4476
- [16] G. Gopakumar, H. Merlitz, R.K. Chaudhuri, B.P. Das, U.S. Mahapatra, D. Mukherjee. *Phys. Rev. A*, **66**, 032505 (2002). DOI: 10.1103/physreva.66.032505
- [17] B.K. Sahoo, S. Majumder, H. Merlitz, R. Chaudhuri, B.P. Das, D. Mukherjee. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **39**, 355 (2005). DOI: 10.1088/0953-4075/39/2/010
- [18] S.G. Porsev, A. Derevianko. *Phys. Rev. A*, **73**, 012501 (2006). DOI: 10.1103/physreva.73.012501
- [19] U.I. Safronova, M.S. Safronova, W.R. Johnson. *Phys. Rev. A*, **95**, 042507 (2017). DOI: 10.1103/physreva.95.042507
- [20] H.B. Tran Tan, A. Derevianko. *Phys. Rev. A*, **107**, 042809 (2023). DOI: 10.1103/PhysRevA.107.042809
- [21] A.V. Zaitsevskii, A.V. Oleynichenko, E. Eliav. *Mol. Phys.*, e2236246 (2023). DOI: 10.1080/00268976.2023.2236246
- [22] A. Zaitsevskii, N.S. Mosyagin, A.V. Oleynichenko, E. Eliav. *Int. J. Quantum Chem.*, **123**, e27077 (2022). DOI: 10.1002/qua.27077
- [23] V.A. Dzuba, V.V. Flambaum, J.S.M. Ginges. *Phys. Rev. A*, **61**, 062509 (2000). DOI: 10.1103/physreva.61.062509
- [24] P. Mandal, A. Sen, M. Mukherjee. *Hyperfine Interact.*, **196**, 261 (2010). DOI: 10.1007/s10751-010-0169-4
- [25] M. Fan, C.A. Holliman, A.L. Wang, A.M. Jayich. *Phys. Rev. Lett.*, **122**, 223001 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevLett.122.223001
- [26] U. Kaldor. *Theor. Chim. Acta*, **80**, 427 (1991). DOI: 10.1007/bf01119664
- [27] L. Visscher, E. Eliav, U. Kaldor. *J. Chem. Phys.*, **115**, 9720 (2001). DOI: 10.1063/1.1415746
- [28] M. Musiał, A. Perera, R.J. Bartlett. *J. Chem. Phys.*, **134**, 114108 (2011). DOI: 10.1063/1.3567115
- [29] V. Hurtubise, K.F. Freed. In: *Advances in Chemical Physics*, Vol. 83 (John Wiley & Sons, 1993), pp. 465–541. DOI: 10.1002/9780470141410.ch6
- [30] A.V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, E. Eliav. In: *Supercomputing*, Vol. 1331, ed. by V. Voevodin and S. Sobolev (Springer International Publishing, Cham, 2020) pp. 375–386. DOI: 10.1007/978-3-030-64616-5_33
- [31] A.V. Titov, N.S. Mosyagin. *Int. J. Quantum Chem.*, **71**, 359 (1999). DOI: 10.1002/(SICI)1097-461X(1999)71:5<359::AID-QUA1>3.0.CO;2-U
- [32] N.S. Mosyagin, A.N. Petrov, A.V. Titov, I.I. Tupitsyn. In: *Recent Advances in the Theory of Chemical and Physical Systems*, Vol. 15 (Kluwer Academic Publishers, 2006), pp. 229–251. DOI: 10.1007/1-4020-4528-x_11
- [33] N.S. Mosyagin, A.V. Zaitsevskii, A.V. Titov. *Int. J. Quantum Chem.*, **120**, e26076 (2020). DOI: 10.1002/qua.26076
- [34] A.V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, N.S. Mosyagin, A.N. Petrov, E. Eliav, A.V. Titov. *Symmetry*, **15**, 197 (2023). DOI: 10.3390/sym15010197
- [35] B.O. Roos, V. Veryazov, P.-O. Widmark. *Theor. Chem. Acc.*, **111**, 345 (2003). DOI: 10.1007/s00214-003-0537-0
- [36] DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC19 (2019), written by A.S.P. Gomes, T. Saue,

- L. Visscher, H.J.Aa. Jensen, R. Bast, with contributions from I.A. Aucar, V. Bakken, K.G. Dyll, S. Dubillard, U. Ekstroem, E. Eliav, T. Enevoldsen, E. Fasshauer, T. Fleig, O. Fossgaard, L. Halbert, E.D. Hedegaard, T. Helgaker, J. Henriksson, M. Ilias, Ch.R. Jacob, S. Knecht, S. Komorovsky, O. Kullie, J.K. Laerdahl, C.V. Larsen, Y.S. Lee, H.S. Nataraj, M.K. Nayak, P. Norman, M. Olejniczak, J. Olsen, J.M.H. Olsen, Y.C. Park, J.K. Pedersen, M. Pernpointner, R. Di Remigio, K. Ruud, P. Salek, B. Schimmelpfennig, B. Senjean, A. Shee, J. Sikkema, A.J. Thorvaldsen, J. Thyssen, J. van Stralen, M.L. Vidal, S. Villaume, O. Visser, T. Winther, S. Yamamoto (see <http://diracprogram.org>). (accessed on 26 April 2023).
- [37] T. Saue, R. Bast, A.S.P. Gomes, H.J.A. Jensen, L. Visscher, I.A. Aucar, R. Di Remigio, K.G. Dyll, E. Eliav, E. Fasshauer, T. Fleig, L. Halbert, E.D. Hedegård, B. Helmich-Paris, M. Iliáš, C.R. Jacob, S. Knecht, J.K. Laerdahl, M.L. Vidal, M.K. Nayak, M. Olejniczak, J.M.H. Olsen, M. Pernpointner, B. Senjean, A. Shee, A. Sunaga, J.N.P. van Stralen. *J. Chem. Phys.*, **152**, 204104 (2020). DOI: 10.1063/5.0004844
- [38] J.E. Sansonetti, W.C. Martin. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **34**, 1559 (2005). DOI: 10.1063/1.1800011
- [39] M.S. Safronova, M.G. Kozlov, W.R. Johnson, D. Jiang. *Phys. Rev. A*, **80**, 012516 (2009). DOI: 10.1103/physreva.80.012516
- [40] M.S. Safronova, S.G. Porsev, U.I. Safronova, M.G. Kozlov, C.W. Clark. *Phys. Rev. A*, **87**, 012509 (2013). DOI: 10.1103/physreva.87.012509
- [41] V.A. Dzuba, J.S.M. Ginges. *Phys. Rev. A*, **73**, 032503 (2006). DOI: 10.1103/physreva.73.032503.
- [42] R. Drozdowski, M. Ignaciuk, J. Kwela, J. Heldt. *Z. Phys. D Atom Mol. Cl.*, **41**, 125 (1997). DOI: 10.1007/s004600050300
- [43] N.D. Scielzo, J.R. Guest, E.C. Schulte, I. Ahmad, K. Bailey, D.L. Bowers, R.J. Holt, Z.-T. Lu, T.P. O'Connor, D.H. Potterveld. *Phys. Rev. A*, **73**, (2006). DOI: 10.1103/physreva.73.010501
- [44] T.L. Nicholson, S.L. Campbell, R.B. Hutson, G.E. Marti, B.J. Bloom, R.L. McNally, W. Zhang, M.D. Barrett, M.S. Safronova, G.F. Strouse, W.L. Tew, J. Ye. *Nat. Commun.*, **6**, 6896 (2015). DOI: 10.1038/ncomms7896
- [45] J.R. Guest, N.D. Scielzo, I. Ahmad, K. Bailey, J.P. Greene, R.J. Holt, Z.-T. Lu, T.P. O'Connor, D.H. Potterveld. *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 093001 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.093001
- [46] D. Husain, G. Roberts. *Chem. Phys.*, **127**, 203 (1988). DOI: 10.1016/0301-0104(88)87119-2
- [47] W.L. Trimble, I.A. Sulai, I. Ahmad, K. Bailey, B. Graner, J.P. Greene, R.J. Holt, W. Korsch, Z.-T. Lu, P. Mueller, T.P. O'Connor. *Phys. Rev. A*, **80**, 054501 (2009). DOI: 10.1103/physreva.80.054501
- [48] M. Yasuda, T. Kishimoto, M. Takamoto, H. Katori. *Phys. Rev. A*, **73**, 011403(R) (2006). DOI: 10.1103/physreva.73.011403