

01

## Влияние релятивистских взаимодействий на спектральные характеристики основного состояния монооксида углерода

© Е.А. Коновалова<sup>1</sup>, Ю.А. Демидов<sup>1,2</sup>, А.В. Столяров<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра „Курчатовский институт“, 188300 Гатчина, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, 197376 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

e-mail: lenaakonvalova@gmail.com

Поступила в редакцию 05.07.2018 г.

Высокоточными неэмпирическими методами современной квантовой химии исследовано влияние слабых релятивистских взаимодействий на потенциальную энергию и собственный дипольный момент основного электронного состояния  $X^1\Sigma^+$  молекулы CO. Релятивистская энергия рассчитана тремя альтернативными методами: в первом порядке теории возмущений, используя оператор Коуэна–Гриффина, содержащий сумму масс-скоростной и дарвинской поправки, в рамках приближенного скалярного гамильтониана Дугласа–Кролла–Гесса, а также наиболее строгого „четырёхкомпонентного“ релятивистского гамильтониана Дирака–Кулона–Гаунта. Релятивистская поправка, полученная различными методами, согласуется в пределах нескольких процентов и составляет  $\sim 55 - 60 \text{ cm}^{-1}$  в районе равновесного межъядерного расстояния  $R_e = 1.128 \text{ \AA}$ . Учет релятивистской поправки приводит к уменьшению равновесной длины связи приблизительно на  $0.0002 \text{ \AA}$ . Величина лэмбовского сдвига, оцененная полуэмпирическим масштабированием одноэлектронного дарвинского термина, не превышает нескольких обратных сантиметров вблизи  $R_e$ . Релятивистская коррекция к функции дипольного момента составляет от  $-0.001 \text{ D}$  до  $+0.003 \text{ D}$ , что не превышает 1% от нерелятивистской составляющей дипольного момента.

DOI: 10.21883/OS.2018.10.46693.98-18

### Введение

Еще в 1937 г. Поль Дирак сформулировал гипотезу больших чисел [1], допускающую изменение фундаментальных физических постоянных с течением времени. Современные теории фундаментальных взаимодействий (великого объединения, суперструн и др.), пытающиеся объединить все известные силы в природе, также предполагают возможное изменение значений фундаментальных физических констант на космологическом масштабе времени [2]. Возможные вариации фундаментальных физических констант могут быть обнаружены во множестве физических явлений, но рекордная точность, которая может быть достигнута при определении частот и длин волн спектральных линий в атомах и молекулах, делает спектроскопию наиболее реалистичным инструментом для проверки данной гипотезы [3].

Поиск вариаций фундаментальных постоянных основан на сравнении линейчатых спектров атомов или молекул, полученных от космических объектов ранней Вселенной (квazarов с большим красным смещением  $z$ )  $\lambda^Q$ , и зарегистрированных в наши дни в лабораторных условиях на Земле  $\lambda^{\text{lab}}$ . Изучаются вариации во времени безразмерных физических констант, таких как постоянная тонкой структуры  $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$  ( $e$  — заряд электрона,  $c$  — скорость света,  $\hbar$  — постоянная Планка) и отношение

масс покоя электрона и протона  $\mu = \frac{m_e}{m_p}$ , для которых лабораторные спектральные измерения и астрономические наблюдения на больших красных смещениях представляют возможность непосредственного сопоставления

$$\frac{\lambda_{ij}^Q}{\lambda_{ij}^{\text{lab}}} = (1+z) \left[ 1 + K_{ij}^\alpha \frac{\Delta\alpha}{\alpha} + K_{ij}^\mu \frac{\Delta\mu}{\mu} \right], \quad (1)$$

где коэффициенты чувствительности  $K_{ij}^x$  отдельных линий  $\lambda_{ij} = E_i - E_j$  определяются частными производными полных энергий атомных или молекулярных состояний  $E_i$  и  $E_j$  к варьируемому параметру  $x \in \alpha, \mu$

$$K_{ij}^x = \frac{\partial \ln(\lambda_{ij})}{\partial \ln(x)} = \frac{x}{E_j - E_i} \frac{\partial (E_i - E_j)}{\partial x}. \quad (2)$$

Согласно диагональной теореме Гельмана–Феймана, необходимые производные энергий могут быть вычислены как среднее значение соответствующих производных полного гамильтониана ( $H$ ):

$$\frac{\partial E_i}{\partial x} = \langle \Psi_i | \frac{\partial H}{\partial x} | \Psi_i \rangle. \quad (3)$$

Зависимость длины волны и интенсивности спектральных линий от  $\alpha$  возникает вследствие учета релятивистских ( $H^{\text{rel}} \sim \alpha^2 Z^2$ ) и квантово-электродинамических ( $H^{\text{QED}} \sim \alpha^3 Z$  [4]) поправок к кулоновской энергии связи

электронов с ядром и энергии межэлектронного взаимодействия:

$$\alpha \frac{\partial H}{\partial \alpha} \approx 2H^{\text{rel}} + 3H^{\text{QED}}. \quad (4)$$

Обе поправки пропорциональны зарядовому числу атома  $Z$ , поэтому для поиска вариации параметра  $\alpha$  наиболее подходят тяжелые атомы и/или содержащие их молекулы. Для астрофизически значимых элементов, которые ограничены величинами  $Z < 30$ , вклад релятивистских поправок в энергию электронного перехода обычно составляет несколько процентов. Очевидно, что зависимость электронного (ровибронного) спектра самой распространенной молекулы во Вселенной (молекулярного водорода) от  $\alpha$  пренебрежимо мала из-за минимального значения  $Z = 1$ . Напротив, постоянная  $\mu$  влияет только на изотопические сдвиги атомных спектров, вклады которых в энергии переходов крайне малы, тогда как наличие дополнительных (по сравнению с атомами) колебательных и вращательных степеней свободы у молекул делает зависимость именно молекулярных спектров от  $\mu$  значительно более заметной, чем в атомах. По этим причинам космологический поиск вариаций  $\alpha$  и  $\mu$  обычно осуществляется отдельно с использованием атомных и молекулярных спектров соответственно [5–8]. Предполагая, что  $\alpha$  и  $\mu$  линейно зависят от времени, на данный момент получены следующие ограничения:  $\dot{\alpha}/\alpha = (1.6 \pm 2.3) \times 10^{-17}/\text{Год}$  [9] и  $\dot{\mu}/\mu = (1.6 \pm 1.7) \times 10^{-15}/\text{Год}$  [10].

Астрономические спектры второй по распространенности двухатомной молекулы во Вселенной — монооксида углерода (CO) — неоднократно наблюдались на рекордно больших красных смещениях [11–13], что позволяет использовать ее для поиска предполагаемых вариаций фундаментальных постоянных на космологическом масштабе времени. Помимо ровибронных спектров, наличие собственного дипольного момента  $d$  у молекулы CO допускает наличие у нее чисто вращательных и колебательно-вращательных переходов, чувствительность которых к вариации  $\alpha$  и  $\mu$ , как следует из (2), должна быть существенно выше, чем у электронных. В собственный дипольный момент молекулы CO  $d(R)$  вносят вклад заряды обоих ядер ( $Z_C$  и  $Z_O$ ), удаленные друг от друга на межъядерное расстояние  $R$ , а также неравномерное по  $R$  распределение электронной плотности. Очевидно, что только электронная составляющая дипольного момента может зависеть от  $\alpha$ .

Недавно совместные ограничения на вариацию  $\alpha$  и  $\mu$  были получены из сравнения отношения сверхтонкого перехода атомарного углерода к вращательному переходу молекулы CO ( $C_{\text{fs}}/CO_{\text{rot}}$ ) [14], однако при этом использовалось предположение, что вращательные уровни молекулы CO не зависят от  $\alpha$ .

В настоящее время использование спектров сверхвысокого разрешения ультрахолодных двухатомных молекул позволяет искать вариации фундаментальных постоянных во времени исключительно в лабораторных условиях, для чего используются квазивырожденные

уровни разной симметрии [15,16] или вырождение между колебательными уровнями и уровнями тонкой структуры [17]. Так, для поиска вариации  $\mu$  был исследован двухфотонный переход между квазивырожденными вращательными уровнями в тонкой структуре возбужденных уровней метастабильного состояния  $a^3\Pi$  монооксида углерода [18].

В настоящей работе высокоточными методами неэмпирической квантовой химии изучено влияние относительно слабых релятивистских взаимодействий на потенциальную энергию и собственный дипольный момент основного электронного состояния  $X^1\Sigma^+$  молекулы CO с целью оценки чувствительности вращательных и колебательно-вращательных спектров различных изотопологов молекулы CO к предполагаемой вариации постоянной тонкой структуры.

## Детали релятивистского расчета электронной структуры

Основной методикой решения многоэлектронной задачи при неэмпирическом расчете корреляционной энергии в настоящей работе послужил одноконфигурационный вариант итерационного метода связанных кластеров уровня CCSD и CCSD(T), который реализован в программном комплексе DIRAC15 [19] и специально ориентирован на учет релятивистских эффектов высокого уровня. Все 14 электронов молекулы монооксида углерода явно учитывались при расчете электронной корреляции. На этапе построения конфигурационного пространства применялся „четырёхкомпонентный“ релятивистский гамильтониан Дирака–Кулона–Гаунта (DCG), однако, при учете электронной корреляции вклад от взаимодействия Гаунта не учитывался. В расчетах использовались корреляционно ориентированные базисные наборы aug-cc-pVnZ с ординальным числом  $n = 3$  и 4 [20]. Экстраполяция корреляционной энергии  $E_{\text{CC}}^{(n)}$  к бесконечному базисному набору (CBS)  $E_{\text{CC}}^{(\text{CBS})}$  осуществлялась с помощью двухточечной эмпирической формулы:

$$E_{\text{CC}}^{(n)} = E_{\text{CC}}^{(\text{CBS})} + \frac{A}{(n+p)^3}, \quad (5)$$

где параметр  $p \equiv 0$ .

Собственный дипольный момент  $d(R)$  вычислялся методом конечного электрического поля (CCSD-FF и CCSD(T)-FF) и также экстраполировался к бесконечному базису по формуле (5). Для оценки отклика электронной энергии на гипотетическую вариацию постоянной тонкой структуры  $\alpha$  релятивистские расчеты выполнялись для трех значений параметра  $\alpha = \frac{1}{137.0359922594}$ ,  $\alpha_1 = \sqrt{\frac{7}{8}} \alpha$  и  $\alpha_2 = \sqrt{\frac{9}{8}} \alpha$ , как было предложено в работе [21]. Релятивистский вклад в полную энергию квадратично зависит от  $\alpha$ , что позволило выполнить интерполяцию результатов расчетов для различных значений  $\alpha$  к нерелятивистскому пределу и выделить релятивистскую

поправку  $U^{\text{rel}}(R)$  к энергии основного электронного состояния как функцию от межъядерного расстояния.

Для построения кривой потенциальной энергии  $U(R)$  и функции дипольного момента  $d(R)$  расчеты электронной энергии молекулы CO одноконфигурационными методами CCSD и CCSD(T) осуществлялись вблизи равновесного межъядерного расстояния  $R_e \approx 1.128 \text{ \AA}$  в относительно узком интервале  $R \in [0.8, 1.7] \text{ \AA}$ . Ограничение по  $R$  вызвано тем, что используемые одноконфигурационные варианты метода связанных кластеров при больших межъядерных расстояниях начинают расходиться.

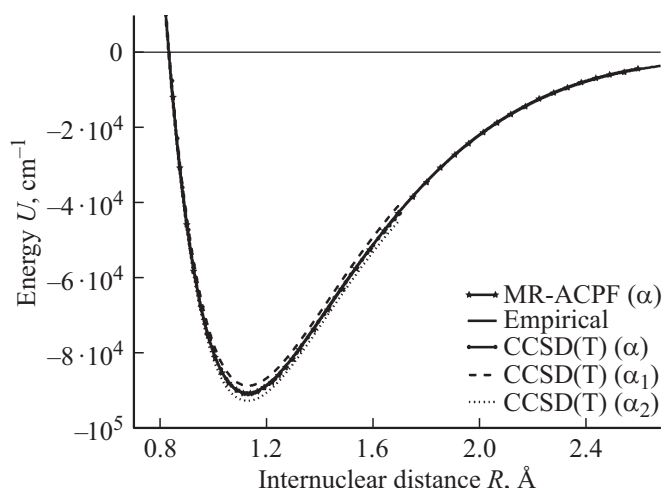
Для контроля реалистичности выполненных одноконфигурационных расчетов и возможного расширения диапазона исследуемых межъядерных расстояний электронная энергия основного состояния молекулы CO дополнительно рассчитывалась многоконфигурационным методом усредненных связанных пар [22] (MR-ACPF) с учетом суперпозиционной ошибки используемого базисного набора (BSSE) [23]. Величина скалярной релятивистской поправки была оценена двумя альтернативными методами: во-первых, по теории возмущений, используя оператор Коуэна–Гриффина, содержащий масс-скоростную и дарвинскую поправки, а, во-вторых, в рамках квазирелятивистского одноэлектронного гамильтониана Дугласа–Кролла–Гесса (ДКН) [24]. В первом случае для нерелятивистского расчета энергий и дипольного момента использовался базисный набор  $n\text{ZaPa-NR}$  с  $n = 4-7$  [25], специально оптимизированный для экстраполяции к бесконечному базису. Во втором случае мы использовали контрактивный базисный набор Дугласа–Кролла [24]  $\text{aug-cc-pwCV5Z-DK}$ , адаптированный для проведения скалярных релятивистских расчетов с гамильтонианом ДКН. Экстраполяция к бесконечному базисному набору нерелятивистских энергий, полученных методом MR-ACPF в интервале  $R \in [0.6, 2.6] \text{ \AA}$  с использованием базисов ( $n = 4-6$ ) $\text{ZaPa-NR}$ , осуществлялась с помощью трехточечной экспоненциальной формулы

$$E_{\text{ACPF}}^{(n)} = E_{\text{ACPF}}^{(\text{CBS})} + Ae^{-\beta n}, \quad (6)$$

а также с помощью степенной зависимости (5) при фиксированном параметре  $p \equiv 0.5$  для базисов ( $n = 6, 7$ ) $\text{ZaPa-NR}$ .

Для оценки средних значений операторов Коуэна–Гриффина и дипольного момента использовались нерелятивистские электронные волновые функции, полученные внутренне контрактивным многоссылочным методом конфигурационного взаимодействия (MR-CI) [26]. Расчеты методами MR-ACPF и MR-CI были выполнены с помощью программного комплекса MOLPRO [27], при этом явно коррелировались все 14 электронов молекулы CO, распределенных в полном активном пространстве оптимизированных молекулярных орбиталей [28].

Квантово-электродинамическая поправка к полной энергии легких атомов в основном определяется величиной лэмбовского сдвига, строгий квантово-механический



**Рис. 1.** Релятивистские потенциалы межатомного взаимодействия для основного электронного состояния  $X^1\Sigma^+$  молекулы CO, рассчитанные в рамках MR-ACPF и CCSD(T) методов учета электронной корреляции для различных значений постоянной тонкой структуры  $\alpha$ . Эмпирический потенциал заимствован из работы [30].

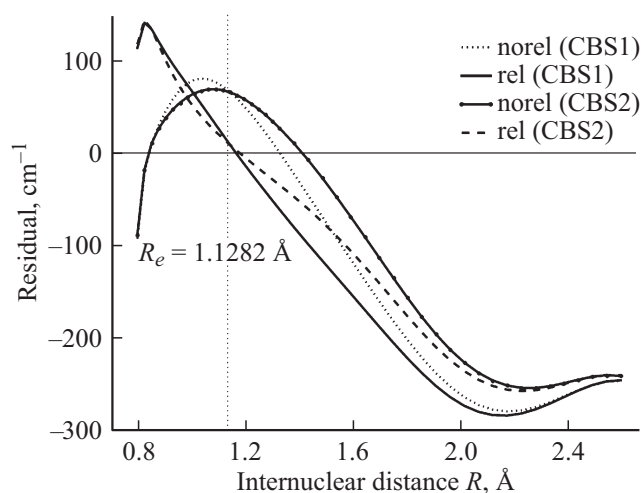
расчет которого даже для атомов является нетривиальной задачей. Поэтому для оценки величины лэмбовского сдвига в относительно легких молекулах таких, например, как CO обычно используется приближенная полуэмпирическая схема [29], основанная на пропорциональности энергии лэмбовского сдвига  $E^{\text{Lamb}}$  одноэлектронной дарвинской поправке  $E^{\text{Darwin}}$ :

$$\frac{E^{\text{extLamb}}}{E^{\text{Darwin}}} \approx \frac{2\alpha}{\pi} F(\alpha Z) - \frac{8\alpha}{15\pi}, \quad (7)$$

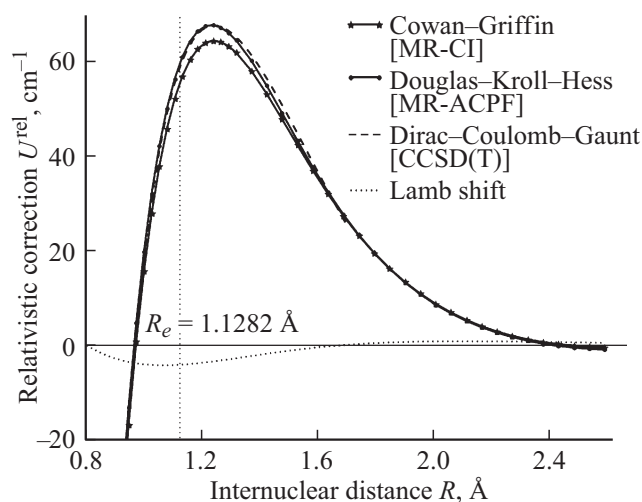
где функция  $F(\alpha Z)$  табулирована для валентных электронов атомов с зарядом  $Z = 1$  до  $Z = 54$  в табл. 1 работы [29].

## Результаты и обсуждение

Как нерелятивистские, так и релятивистские потенциалы межатомного взаимодействия молекулы CO, полученные в рамках альтернативных методов расчета, хорошо согласуются друг с другом, а также с высокоточными эмпирическими данными (рис. 1). Согласно результатам, представленным в табл. 1 и на рис. 2, релятивистский потенциал и равновесные молекулярные константы (длина связи и энергия диссоциации) совпадают с их эмпирическими аналогами с относительной погрешностью 0.01–0.03%. В нерелятивистском приближении равновесная длина связи C–O увеличивается на  $2 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ . С увеличением постоянной тонкой структуры  $\alpha$  возрастает релятивистское сжатие оболочек с низшим значением полного момента ( $j = 1/2$ ), что приводит к постепенному уменьшению равновесной длины связи C–O.



**Рис. 2.** Разность между высотным эмпирическим потенциалом состояния  $X^1\Sigma^+$  молекулы CO [30] и его нерелятивистскими и релятивистскими аналогами, полученными при использовании двух различных вариантов экстраполяции MR-ACPF энергий к бесконечному базису: CBS1 — (5) и CBS2 — (6).



**Рис. 3.** Релятивистские поправки  $U^{\text{rel}}(R)$  к потенциальной энергии основного состояния молекулы CO как функции межъядерного расстояния  $R$ . Скалярная релятивистская энергия была рассчитана тремя альтернативными методами: (1) в 1-ом порядке теории возмущений, используя оператор Коуэна-Гриффина; (2) в рамках скалярного гамильтониана Дугласа-Кролла-Гесса и (3) „четырёхкомпонентного“ релятивистского гамильтониана Дирака-Кулона-Гаунта. Приближенная функция лэмбовского сдвига оценена полуэмпирически путем масштабирования одноэлектронной дарвинской поправки (7).

Зависимость релятивистской поправки к потенциальной энергии основного состояния молекулы CO  $U^{\text{rel}}(R)$  от межъядерного расстояния  $R$  представлена на рис. 3. Эта зависимость может быть аппроксимирована трехпараметрической функцией Морзе:

$$U^{\text{rel}}(R) = U_e [2e^{-a(R-R_m)} - e^{-2a(R-R_m)}]. \quad (8)$$

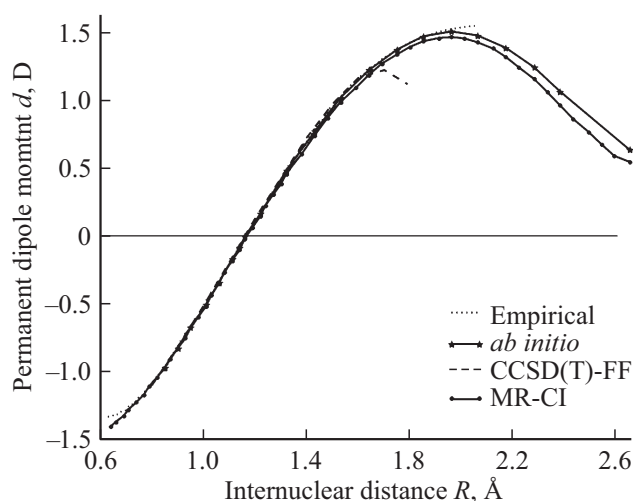
**Таблица 1.** Скорость сходимости равновесных молекулярных параметров электронной структуры (межъядерного расстояния  $R_e$  и энергии диссоциации  $D_e$ ) основного состояния  $X^1\Sigma^+$  молекулы CO в зависимости от полноты используемого базисного набора и уровня учета электронной корреляции. Соответствующие эмпирические данные взяты из работы [30]

	$R_e, \text{Å}$	$D_e, \text{cm}^{-1}$
Nonrel-ACPF/nZaPa-NR		
$n = 4$	1.1312	89570
$n = 5$	1.1297	90248
$n = 6$	1.1287	90536
$n = 7$	1.1287	90603
Nonrel-ACPF		
CBS1	1.1282	90740
CBS2	1.1281	90740
Rel-ACPF		
CBS1	1.1280	90685
Rel-CC		
CCSD/CBS1	1.1216	
CCSD(T)/CBS1	1.1283	
Empirical	1.1282	90678

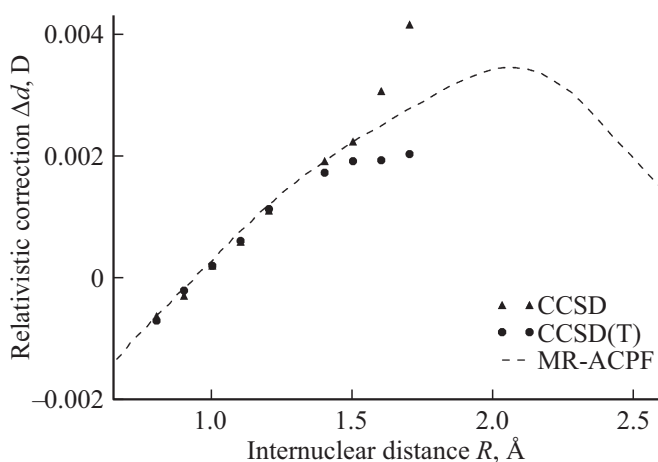
Функция  $U^{\text{rel}}(R)$  достигает максимума  $U_e = 65 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  при межъядерных расстояниях  $R_m = 1.24 \pm 0.02 \text{ Å}$ , слегка превышающих равновесное расстояние  $R_e$ . Вклад взаимодействия Гаунта в  $U^{\text{rel}}(R)$  не превышает  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Скалярная релятивистская поправка, оцененная альтернативными методами, согласуется в пределах нескольких процентов и составляет  $\sim 55\text{--}60 \text{ cm}^{-1}$  в районе равновесного межъядерного расстояния. Величина лэмбовского сдвига, оцененная полуэмпирическим масштабированием одноэлектронного дарвинского термина, составит  $3\text{--}4 \text{ cm}^{-1}$  вблизи  $R_e$ .

Рассчитанные величины дипольного момента  $d$  для различных значений  $R$  представлены на рис. 4. Как и следовало ожидать, электронный вклад в дипольный момент молекулы CO существенно зависит от уровня учета электронной корреляции и степени полноты используемого базисного набора. Так величина дипольного момента, относящаяся к равновесному расстоянию, лишь в рамках методов CCSD(T)/CBS и MR-ACPF/CBS согласуется с экспериментальными данными [31]. Влияние релятивистских взаимодействий на функцию дипольного момента, рассчитанную методом конечного поля и как среднее значение оператора дипольного момента, составляет  $0.001\text{--}0.003 \text{ D}$  (рис. 5), что, однако, не превышает 1% от нерелятивистской составляющей абсолютной величины дипольного момента.

Вблизи положения равновесия дипольный момент молекулы CO почти линейная функция межъядерного расстояния  $R$ , поэтому при расчете отклика дипольного



**Рис. 4.** Зависимость дипольного момента молекулы CO от межъядерного расстояния  $R$ , построенная по данным расчетов методами CCSD(T)-FF и MR-ACPF в пределе бесконечного базисного набора. Направление дипольного момента  $^{-}\text{CO}^{+}$ . Эмпирическая функция дипольного момента взята из работы [31], а неэмпирические (*ab initio*) данные Лангоффа из [32].



**Рис. 5.** Зависимость релятивистской поправки к дипольному моменту молекулы CO от межъядерного расстояния при  $\alpha = \alpha_0$ , построенная методами MR-ACPF, CCSD и CCSD(T) в пределе бесконечного базисного набора.

момента молекулы CO при равновесной длине связи на изменение постоянной тонкой структуры  $\alpha$  необходимо также учитывать зависимость  $R_e$  от  $\alpha$ :

$$\frac{\Delta d(\alpha, R)}{\Delta \alpha} \approx \left( \frac{\partial d(\alpha, R)}{\partial \alpha} \right)_{R=R_e} + \left( \frac{\partial d(\alpha, R)}{\partial R} \right)_{\alpha=\alpha_0} \left( \frac{\partial R_e}{\partial \alpha} \right). \quad (9)$$

Согласно численным результатам, полученным релятивистским методом CCSD(T)/CBS, оба слагаемых в выражении (9) дают сопоставимые вклады в значение отклика дипольного момента на изменение  $\alpha$ : 0.1942 D и 0.1458 D соответственно (см. также табл. 2).

**Таблица 2.** Отклик равновесных структурных параметров основного состояния молекулы CO, рассчитанных релятивистским методом CCSD(T)/CBS-FF, на возможные вариации постоянной тонкой структуры  $\alpha$

$\partial R_e / \partial \alpha, \text{Å}$	-0.0473
$\frac{\partial D_e / \partial \alpha}{D_e}$	0.1734
$\partial d / \partial \alpha(R_e), \text{D}$	0.1942

### Заключение

Высокоточными неэмпирическими методами современной квантовой химии в ограниченном диапазоне межъядерных расстояний  $R \in [0.6, 2.6] \text{Å}$  исследовано влияние скалярных релятивистских взаимодействий на межатомный потенциал и собственный дипольный момент состояния  $X^1\Sigma^+$  молекулы CO с целью последующей оценки коэффициентов чувствительности положения линий и интенсивностей колебательно-вращательных и чисто вращательных переходов к прогнозируемой вариации постоянной тонкой структуры  $\alpha$  в космологическом масштабе времени. Результаты неэмпирических расчетов доступны в табличной форме от авторов по требованию.

Для дальнейшего повышения точности расчета и возможного расширения диапазона рассматриваемых межъядерных расстояний (прежде всего в сторону их увеличения) необходимо, по-видимому, использовать более трудоемкие многоконфигурационные варианты метода связанных кластеров (и/или конфигурационного взаимодействия), позволяющие адекватно учесть значительное возрастание многоконфигурационного характера электронной волновой функции основного состояния CO при средних и особенно больших  $R$ . Кроме того, для оценки чувствительности спектральных характеристик основного состояния монооксида углерода к возможной вариации отношения масс покоя электрона и протона  $\mu$  потребуются дополнительный расчет адиабатической (диагональной) коррекции, а также масс-зависимых вкладов в эффективный колебательно-вращательный гамильтониан от регулярных гомогенных и гетерогенных неадиабатических взаимодействий с удаленными электронными состояниями.

Авторы благодарят М.Г. Козлова и Л.В. Скрипникова за плодотворные обсуждения. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект РФФИ № 17-32-50022-мол-нр). Расчеты проведены с использованием оборудования центра коллективного пользования „Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса“ НИЦ „Курчатовский институт“.

## Список литературы

- [1] Dirac P.A.M. // Nature. 1937. V. 139. N. 3512. P. 323.
- [2] Uzan J.P. // Rev. Mod. Phys. 2003. V. 75. P. 403–455.
- [3] Karshenboim S.G., Peik E. // EPJ Special Topics. 2008. V. 163. N. 1. P. 1–7.
- [4] Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. Наука, 1977.
- [5] Molaro P., Centurion M., Whitmore J.B. et al. // Astron. Astrophys. 2013. V. 555. N. A68.
- [6] Kozlov M.G., Levshakov S.A. // Annalen der Physik. 2013. V. 525. N 7. P. 452–471.
- [7] Konvalova E.A., Kozlov M.G., Imanbaeva R.T. // Phys. Rev. A. 2014. V. 90. N. 4. P. 042512.
- [8] Мешков В.В., Столяров А.В., Иванчик А.В., Варшало-вич Д.А. // Письма в ЖЭТФ. 2006. V. 83. N. 8. P. 363–366.
- [9] Rosenband T., Hume D.B., Schmidt P.O. et al. // Science. 2008. V. 319. N 5871. P. 1808–1812.
- [10] Blatt S., Ludlow A.D., Campbell G.K. et al. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. N. 14. P. 140801.
- [11] Barvainis R., Tacconi L., Antonucci R. et al. // Nature. 1994. V. 371. N 6498. P. 586.
- [12] Papadopoulos P.P., Röttgering H.J.A., Van P.P., Werf D. et al. // Astrophys. J. 2000. V. 528. N 2. P. 626.
- [13] Combes F., Rex M., Rawle T.D. et al. // A.& A. 2012. V. 538. P. L4.
- [14] Levshakov S.A., Combes F., Boone F. et al. // A.&A. 2012. V. 540. P. L9.
- [15] DeMille D., Sainis S., Sage J. et al. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. N 4. P. 043202.
- [16] Zelevinsky T., Kotochigova S., Ye J. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. N 4. P. 043201.
- [17] Flambaum V.V., Kozlov M.G. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. N 15. P. 150801.
- [18] Bethlem H.L., Ubachs W. // Faraday discuss. 2009. V. 142. P. 25–36.
- [19] Bast R., Saue T., Visscher L. et al. DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC15. 2015. <http://www.diracprogram.org>
- [20] Dyall K.G. // Theor. Chem. Acc. 2006. V. 115. N 5. P. 441–447.
- [21] Dzuba V.A., Flambaum V.V., Webb J.K. // Phys. Rev. A. 1999. V. 59. N 1. P. 230.
- [22] Werner H.J., Knowles P.J. // Theor. Chem. Acc. 1990. V. 78. N 3. P. 175–187.
- [23] Boys S.F., Bernardi F. // Mol. Phys. 1970. V. 19. N 4. P. 553–566.
- [24] Wolf A., Reiher M., Hess B.A. // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. N 20. P. 9215–9226.
- [25] Ranasinghe D.S., Petersson G.A. // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. N 14. P. 144104.
- [26] Werner H.J., Knowles P.J. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 5803–5814.
- [27] Werner H.-J., Knowles P. J., Knizia G. et al. MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs. 2010.
- [28] Werner H.J., Knowles P.J. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. N 11. P. 5053–5063.
- [29] Pyykkö P., Dyall K.G., Császár A.G. et al. // Phys. Rev. A. 2001. V. 63. P. 024502.
- [30] Coxon J.A., Hajigeorgiou P.G. // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. N 7. P. 2992–3008.
- [31] Li G., Gordon I.E., Rothman L.S. et al. // Astrophys. J. Supplement. 2015. V. 216. N 1. P. 15.
- [32] Langhoff S.R., Bauschlicher Jr. C.W. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. N 13. P. 5220–5225.