

Федеральное государственное бюджетное учреждение  
“Петербургский институт ядерной физики  
им.Б.П.Константинова”  
-----

УДК 539.1

На правах рукописи

Скрипников Леонид Владимирович

**Теоретическое исследование электронной  
структуры соединений тяжелых элементов  
для поиска электрического дипольного  
момента электрона и вариации со временем  
фундаментальных физических “постоянных”**

01.04.02 – теоретическая физика

#### **АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Гатчина, 2012 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении ПЕТЕРБУРГСКИЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ им. Б.П.Константинова

**НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:**

Титов — доктор физ.-мат. наук  
Анатолий Владимирович

**ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:**

Лабзовский — доктор физ.-мат. наук,  
Леонтий Нахимович профессор,

Тупицын — доктор физ.-мат. наук  
Илья Игоревич

**ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:** — Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики.

Защита диссертации состоится “ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2012 г.  
в \_\_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д-002.115.01  
в Федеральном государственном бюджетном учреждении  
ПЕТЕРБУРГСКИЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ им.  
Б.П.Константинова.

Адрес: 188300, г. Гатчина Ленинградской обл., Орлова роща, ФГБУ “ПИЯФ”.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБУ “ПИЯФ”.

Автореферат разослан “ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2012 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

И.А. Митропольский

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы

Одной из наиболее актуальных фундаментальных проблем современной физики является поиск перманентного электрического дипольного момента электрона ( $e$ ЭДМ). Наблюдение величины  $e$ ЭДМ на уровне, существенно большем, чем  $10^{-38}$  будет свидетельствовать о наличии “новой физики” за рамками Стандартной модели – популярные расширения Стандартной модели предсказывают величину  $e$ ЭДМ на уровне  $10^{-26} - 10^{-28}$  [1].

На настоящий день наиболее жесткие ограничения на величину  $e$ ЭДМ получены в атомных и молекулярных экспериментах. В 2011 году был выполнен эксперимент на пучке из молекул  $\text{YbF}$  [2], установивший новое ограничение на  $e$ ЭДМ –  $1.05 \cdot 10^{-27} e \cdot \text{см}$ . Кроме этого выполняется и подготавливается ряд других экспериментов: на катионе  $\text{HfF}^+$ , пучке молекул  $\text{ThO}$  в метастабильном  $^3\Delta_1$  состоянии, на метастабильном состоянии  $a(1)$  в  $\text{PbO}$ , на основном состоянии  $\text{PbF}$ , на пучке молекул карбида вольфрама  $\text{WC}$  в основном состоянии  $^3\Delta_1$ ; предложен ряд твердотельных экспериментов, в частности, на  $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$  [3]. Особенностью этих экспериментов является то, что для интерпретации их результатов в терминах  $e$ ЭДМ требуется знать величину внутреннего эффективного электрического поля ( $E_{\text{eff}}$ ), которое не может быть измерено экспериментально и является задачей чисто теоретического исследования. При этом для надежного вычисления  $E_{\text{eff}}$  оказывается необходимым учет как релятивистских эффектов, так и эффектов электронной корреляции на очень высоком уровне.

Важнейшей задачей современной физики является и поиск вариации со временем (и в пространстве) фундаментальных безразмерных физических констант, таких, как постоянная тонкой структуры, отношение массы протона к массе электрона и др. Гипотезы о возможных вариациях этих констант высказываются уже довольно давно, однако с развитием ряда моделей “Великого объединения” сильных, электрослабых и гравитационных взаимодействий этот вопрос становится наиболее актуальным – экспериментальное измерение вариации постоянных будет (как и в случае измерения  $e$ ЭДМ) свидетельствовать о “новой физике”.

Одним из вариантов экспериментального измерения вариации со временем постоянной тонкой структуры  $\alpha$  являются лабораторные (“малобюджетные”) эксперименты на молекулах и атомах [4]. В этих системах эффект от вариации  $\alpha$  может быть усилен на несколько порядков. Однако, сам коэффициент усиления  $K$  может быть определен только исходя из теоретического рассмотрения. Поэтому развитие надежных (прецизионных) методов расчета  $K$  необходимы как для интерпретации, так и для планирования эксперимента.

#### **Цель работы и постановка задач**

- 1 Разработка метода вычисления отклика энергий электронных переходов на вариацию постоянной тонкой структуры со временем в соединениях тяжелых элементов.
- 2 Апробация предложенного метода на перспективном с точки зрения эксперимента объекте – катионе  $\text{HfF}^+$ .
- 3 Развитие комбинированных схем расчета эффективного электрического поля на электроны  $E_{\text{eff}}$  и постоянной сверхтонкой структуры, которые могут быть с достаточной точностью применены для расчета сложных молекул, включающих d- и f-элементы.
- 4 Применение предложенных методик для теоретических расчетов  $E_{\text{eff}}$  и постоянной сверхтонкой структуры в наиболее актуальных на сегодняшний день системах (молекуле  $\text{YbF}$ , катионе  $\text{PtH}^+$ , катионе  $\text{Eu}^{+2}$  во внешнем электрическом поле).
- 5 Развитие комбинированных схем для прецизионного расчета спектроскопических свойств соединений тяжелых элементов со сложной электронной структурой; применение к катиону  $\text{HfF}^+$ .

#### **Научная новизна и практическая значимость**

Предложен неэмпирический метод расчета отклика электронного перехода в соединениях тяжелых элементов на вариацию постоянной тонкой структуры. Впервые проведен расчет коэффициента усиления  $K$  электрического дипольного момента электрона для катиона  $\text{Eu}^{+2}$ , необходимый для последующих расчетов внутреннего эффективного

поля, действующего на неспаренные электроны в  $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ . Показано, что существенный вклад в  $K$  идет за счет спиновой поляризации внешних остовных  $4s$  и  $4p$  электронов. Предложена методика комбинированных (скалярно-релятивистских и полностью релятивистских) расчетов эффективного электрического поля ( $E_{\text{eff}}$ ) и постоянной сверхтонкой структуры. Эта методика была использована для расчета  $E_{\text{eff}}$  в молекуле  $\text{YbF}$  и позволила впервые явно учесть корреляционные эффекты высоких порядков для большого числа (51) электронов. Впервые проведено неэмпирическое изучение свойств катиона  $\text{PtH}^+$  – вычислены  $E_{\text{eff}}$  и спектроскопические характеристики нижних четырех термов. Для катиона  $\text{HfF}^+$  предсказаны энергии и спектроскопические постоянные нижних 23 электронных термов, часть из которых уже обнаружили экспериментально.

#### **Аппробация работы и публикации**

Основные результаты работы представлялись автором диссертации на конференциях “Современная химическая физика” в 2008, 2009 и 2010 годах, конференции студентов и аспирантов химического факультета СПбГУ в 2008 году, конференции “Основные тенденции развития химии в начале XXI века”, посвященной 175-летию со дня рождения Д.И. Менделеева на химическом факультете СПбГУ в 2009 году, 3-ем Всероссийском совещании “Прецизионная физика и фундаментальные физические константы” в 2010 году, Молодежной конференции по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-Запада “Физика.СПб” в 2011 году IX Курчатовской молодежной научной школе в 2011 году, школе ПИЯФ в 2012 году.

По теме исследования опубликованы три статьи в рецензируемых научных журналах и тезисы семи докладов на научных конференциях.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы” (контракт 2012-1.4-07-514-0034).

**Структура работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, содержит 98 страниц, 5 рисунков и 13 таблиц. Список литературы включает 110 наименований.

## Содержание работы

### Введение.

Сформулированы задачи проводимых исследований и обоснована их актуальность.

### Глава 1. Обзор методов расчета молекул с тяжелыми атомами.

Дан краткий обзор использованных в работе методов расчета электронной структуры соединений тяжелых элементов.

### Глава 2. Отклик энергии электронно-колебательного перехода на вариацию постоянной тонкой структуры.

Одним из вариантов проверки гипотезы о вариации со временем постоянной тонкой структуры  $\alpha$  является экспериментальное наблюдение за спектрами соединений тяжелых элементов [4]. Для интерпретации подобных экспериментов необходимо знать коэффициент отклика каких-либо спектроскопических свойств на такую вариацию, который возможно получить только теоретически.

Отклик энергии валентного перехода в соединениях тяжелых элементов на вариацию  $\alpha$  обусловлен релятивистскими эффектами. Эти эффекты велики вблизи ядер тяжелых элементов, где электроны имеют большие скорости. В валентной же области, прямые релятивистские эффекты малы. Запишем гамильтониан такой системы в виде:

$$H = \sum_i (T_i + U_i) + \sum_{i>j} G_{ij}. \quad (1)$$

Здесь  $T_i$  – оператор кинетической энергии валентных электронов,  $G_{ij}$  – оператор межэлектронного взаимодействия валентных электронов,  $U_i$  – одноэлектронный оператор релятивистского эффективного потенциала остова (РЭПО), моделирующего взаимодействие валентных электронов с остовными и с ядрами атомов. В таком подходе именно  $U(i)$  отвечает за описание релятивистских эффектов. Тогда отклик энергии валентного электронного перехода на вариацию  $\alpha$  может быть вычислен следующим образом:

#### вариант 1:

1. Задаются два значения постоянной тонкой структуры ( $\alpha_0$  и  $\alpha_1$ ) “не слишком сильно” отличающиеся друг от друга.

2. Генерируются соответствующие РЭПО,  $U(\alpha_0)$  и  $U(\alpha_1)$ .
3. С использованием этих псевдопотенциалов вычисляется энергия рассматриваемого перехода:  $\omega_{el,0}$  и  $\omega_{el,1}$ .
4. С использованием полученных данных в соотношении [4]

$$\omega_{el} = \omega_{el,0} + qx, \quad (2)$$

где  $x = \frac{\alpha^2}{\alpha_0^2} - 1$ , вычисляется искомая величина отклика  $q$ .

Эта задача может быть также рассмотрена следующим образом: пусть для выбранных значений  $\alpha_0$  и  $\alpha_1$  постоянной тонкой структуры построены псевдопотенциалы  $U(\alpha_0)$  и  $U(\alpha_1)$ . Тогда можно записать:

$$U(\alpha_1) = U(\alpha_0) + (U(\alpha_1) - U(\alpha_0)) = U(\alpha_0) + \delta U, \quad (3)$$

где  $\delta U = U(\alpha_1) - U(\alpha_0)$ . Таким образом, описанный выше метод может рассматриваться как “метод конечного поля”, в котором сдвиг в энергии вычисляется добавлением к гамильтониану оператора  $\delta U$ .

**вариант 2:**

- 1 С использованием псевдопотенциала  $U(\alpha_0)$  определяются энергии и *одноэлектронные матрицы плотности* рассматриваемых состояний  $a$  и  $b$ .
- 2 Сдвиг энергии состояния  $a$  ( $b$ ) за счет  $\alpha_0 \rightarrow \alpha_1$  вычисляются взятием следа от произведения матрицы плотности, найденной при  $\alpha = \alpha_0$  и матрицы одноэлектронного оператора  $\delta U$ ; сдвиг энергии перехода,  $\theta$ , между состояниями  $a$  и  $b$  определяется выражением:

$$\theta = \sum_{ij} (\rho_0^{ij}(a) - \rho_0^{ij}(b)) \delta U^{ij}, \quad (4)$$

где  $\delta U^{ij}$  есть матричные элементы оператора  $\delta U$ ,  $\rho_0(a)$  и  $\rho_0(b)$  – одноэлектронные матрицы плотности состояний  $a$  и  $b$  при  $\alpha = \alpha_0$ .

Этот метод был применен нами к вычислению отклика электронно-колебательного перехода между третьим колебательным уровнем основного электронного состояния  $^1\Sigma^+$  и первым колебательным

уровнем первого возбужденного электронного состояния  ${}^3\Delta_1$  катиона  $\text{HfF}^+$ , предложенного к рассмотрению в работе [4]. РЭПО были построены для двух значений постоянной тонкой структуры: современного значения  $\alpha_0$  и  $\alpha_1 = \alpha_0/0.99$ . Требуемая величина коэффициента отклика  $q$  (см. ур. (2)) найдена с использованием вычисленных величин энергий переходов  $\omega_{el,0}$  и  $\omega_{el,1}$ , соответствующие выбранным значениям постоянной тонкой структуры  $\alpha_0$  и  $\alpha_1$ :

$$q = \frac{\omega_{el,1} - \omega_{el,0}}{\frac{1}{0.99^2} - 1} \approx 13000 \text{ см}^{-1}; \quad \frac{\delta\omega}{\omega} \sim 2000 \frac{\delta\alpha}{\alpha}$$

### Глава 3. Теоретическое изучение системы $\text{PtH}^+$ .

В работе [5] Мейером и др. было предложено использовать катион  $\text{PtH}^+$  в качестве системы для проведения эксперимента по измерению электрического дипольного момента электрона. Для интерпретации такого эксперимента в терминах  $e\text{ЭДМ}$  необходимо вычислить величину эффективного электрического поля,  $E_{\text{eff}}$ , действующего на неспаренные электроны.

Для нахождения  $E_{\text{eff}}$  необходимо рассчитать матричный элемент  $P, T$ -нечетного гамильтониана:

$$H_d = 2d_e \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\sigma E} \end{pmatrix}, \quad (5)$$

$E$  – внутреннее молекулярное электрическое поле,  $\boldsymbol{\sigma}$  – матрицы Паули.

Расчет был выполнен с использованием построенного 60-электронного РЭПО и обобщенно-корреляционного базисного набора для атома Pt. В качестве корреляционного метода использовался метод мультиссылочного конфигурационного взаимодействия с явным учетом спин-орбитальных эффектов. Для вычисления  $E_{\text{eff}}$  в  $\text{PtH}^+$  использовалась двухшаговая схема расчета основных свойств [6].

Расчитанное значение эффективного поля, действующего на электрон, составляет 28.0 ГВ/см. Важно заметить, что оценка, сделанная в работе [5] с использованием упрощенных расчетов без учета эффектов электронной корреляции, составляет 73 ГВ/см, т.е. завышенное относительно значения, полученного в этой работе более чем в 2.5 раза. Это обстоятельство наглядно демонстрирует



необходимость проведения прецизионных неэмпирических расчетов  $E_{\text{eff}}$  для надежной интерпретации соотв. экспериментов в терминах  $e\text{ЭДМ}$ .

Вычисленные энергии переходов ( $T_e$ ), равновесные расстояния ( $R_e$ ), и колебательные постоянные ( $\omega_e$ ) для нижних четырех термов в  $\text{PtH}^+$ :

Терм	$R_e \text{ \AA}$	$T_e \text{ см}^{-1}$	$\omega_e \text{ см}^{-1}$
$^3\Delta_3$	1.522	0	2297
$^1\Sigma^+$	1.502	82	2410
$^3\Delta_2$	1.544	3270	2302
$^3\Delta_1$	1.533	6114	2304

#### Глава 4. Коэффициент усиления $e\text{ЭДМ}$ в $\text{Eu}^{2+}$ .

Для интерпретации предложенного в [3] эксперимента по поиску  $e\text{ЭДМ}$  на кристалле  $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$  (ЕВТО) необходимо знать величину эффективного электрического поля, действующего на неспаренные электроны европия в ЕВТО. Нами рассмотрена система “ион  $\text{Eu}^{2+}$ , помещенный во внешнее однородное электрическое поле”, моделирующая состояние европия-в-ЕВТО, для которой вычислен коэффициент усиления  $e\text{ЭДМ}$   $K$ :  $d_{\text{Eu}^{2+}} = Kd_e$ .

Принципиальным отличием данной задачи, например, от задач расчета коэффициента  $K$  в атомах щелочных элементов, является отсутствие неспаренных электронов в  $|s\rangle$  или  $|p\rangle$  состояниях. Поэтому, при помещении  $\text{Eu}^{2+}$  во внешнее электрическое поле, “прямой” вклад в  $K$  могут давать лишь матричные элементы (м.э.) оператора (5) между  $|d\rangle$  и  $|f\rangle$  состояниями. Они имеют малую амплитуду вблизи ядра  $\text{Eu}$ , а значит и вклад будет мал. С другой стороны, м.э. между  $|s\rangle$  и  $|p\rangle$  состояниями на несколько порядков превышает м.э. между  $|d\rangle$  и  $|f\rangle$  состояниями. Однако, коэффициент при этом  $sp$ -м.э. будет определяться исключительно корреляционными эффектами, от которых в большой степени и будет зависеть окончательный результат.

Для решения корреляционной задачи нами использовался метод связанных кластеров. При этом был разработан программный модуль, позволяющий использовать одноэлектронные матрицы плотности, вычисленные этим методом (с использованием общедоступных пакетов

программ MRCC [7]) совместно с программами невариационного восстановления, разработанными нашей группой.

Ниже представлены результаты вычислений с использованием методов связанных кластеров с учётом однократных и двукратных кластерных амплитуд (СК-ОД), однократных, двукратных и трехкратных кластерных амплитуд (СК-ОДТ) а также теории возмущений Мёллера-Плессета второго (МП2), третьего (МП3) и четвертого (МП4) порядков. В качестве сылочного состояния использовалось решение, полученное либо неограниченным (НХФ) либо ограниченным (ОХФО) по спине методом Хартри-Фока; средние значения оператора квадрата спина  $\langle S^2 \rangle$  даны в квадратных скобках:

метод	ссылка	$K$	
		НХФ [ $\langle S^2 \rangle$ ]	ОХФО [ $\langle S^2 \rangle$ ]
СК-ОД		-4.1 [15.75033]	-4.6 [15.75026]
СК-ОДТ		-4.6 [15.75000]	-4.6 [15.75000]
МП2		-4.4	-3.6
МП3		-2.5	-2.7
МП4		-5.5	–

Видно, что значение  $K$ , вычисленное в рамках теории возмущений, не сходится даже в четвертом порядке. При использовании же метода связанных кластеров, сходимость достигается очень быстро, в результате окончательное значение  $K = -4.6$ .

Из анализа парных вкладов в  $K$  найдено, что основной вклад обусловлен “корреляционным  $s-p$  смешиванием”, в то же время “прямой” вклад от  $f-d$  в два раза меньше.

### Глава 5. Вычисление эффективного электрического поля на электро́не в YbF.

В 2011 году было получено новое ограничение на величину  $e\mathcal{E}DM$  [2]. Точность этого ограничения зависит не только от чувствительности эксперимента, но также и от точности теоретического расчета  $E_{\text{eff}}$ , которое используется для его интерпретации. Надежность вычисленной величины  $E_{\text{eff}}$  может контролироваться сравнением вычисленной величины постоянной сверхтонкой структуры (СТС) с

экспериментальными данными (подобно  $E_{\text{eff}}$ , СТС зависит от спиновой электронной плотности вблизи ядра).

До настоящего момента было выполнено несколько расчетов величины  $E_{\text{eff}}$  и постоянной СТС  $A_{||}$  в молекуле YbF:

работа	Метод	$A_{  }$ , МГц	$E_{\text{eff}}$ , ГВ/см
[8]	Полуэмпирика		-26.0
[9, 10]	(Д)ХФ+поляризация остова	$\sim -8000$	-25
эта	метод связанных кластеров	-7303	-21.6
[11]	Эксперимент на пучке молекул	-7424	

Вычисленные в этих работах величины  $A_{||}$  составляли -7985–-8000 МГц, что хорошо согласовывалось с имевшимися на тот момент экспериментальными данными [12] – 7821 МГц, полученными в изменениях постоянных сверхтонкого взаимодействия на молекулах YbF в аргоновой матрице. Однако позже был выполнен эксперимент на пучке из молекул [11], в котором было найдено, что величина  $A_{||}$  имеет меньшую величину, -7424 МГц; отличие от предыдущего эксперимента было объяснено наличием “матричного эффекта” в случае использования аргоновой матрицы в эксперименте [12].

Для вычисления  $A_{||}$  и  $E_{\text{eff}}$  нами была разработана *комбинированная* схема расчета, с использованием которой был выполнен высокоуровневый скалярно-релятивистский корреляционный расчет методом связанных кластеров, а неучтенная часть спин-орбитальных эффектов для валентных электронов учитывалась как поправка. Для восстановления четырехкомпонентной структуры матрицы плотности использовался метод невариационного восстановления [6]. Окончательные величины:  $A_{||} = -7303$  МГц и  $E_{\text{eff}} = -21.6$  ГВ/см.

В качестве независимого теста надежности и точности предлагаемой методики была вычислена величина постоянной СТС катиона  $^{171}\text{Yb}^+$ :  $A(^{171}\text{Yb}^+) = 12401$  МГц; она находится в очень хорошем согласии с экспериментальными данными 12645 МГц [13].

На основании проведенных исследований мы полагаем, что рассчитанная нами величина  $E_{\text{eff}}$  в YbF более точная, чем полученная в предыдущих расчетах, в которых электронная корреляция учитывалась недостаточно хорошо, что и приводило к завышенной величине

$A_{||}$ . Используя уточненную величину  $E_{\text{eff}}$  можно также и уточнить ограничение на  $e\text{ЭДМ}$  в [2] –  $1.2 \cdot 10^{-27}$   $e \cdot \text{см}$ .

### Глава 6. Спектроскопические свойства катиона $\text{HfF}^+$ .

Один из наиболее перспективных экспериментов по поиску  $e\text{ЭДМ}$  проводится (группой Корнелла) на катионе  $\text{HfF}^+$ . Из-за того, что рабочее состояние (на котором планируется измерять  $e\text{ЭДМ}$ )  $^3\Delta_1$  является возбужденным, актуальной задачей становится нахождения способа эффективного заселения этого состояния, для чего необходимо знать схему возбужденных электронных состояний.

Для решения поставленной задачи нами была предложена и реализована комбинированная методика расчёта, сочетающая возможности скалярно-релятивистских и релятивистских подходов. В этой схеме для проведения релятивистского расчета методом мультиссылочного конфигурационного взаимодействия используются одноэлектронные натуральные орбитали, полученные скалярно-релятивистским методом связанных кластеров. Кроме того, с использованием скалярно-релятивистских методов, вычисляется поправка на расширенный атомный базисный набор, что позволяет учесть эффекты от атомных базисных функций с высокими величинами орбитального квантового числа (что трудно сделать в двухкомпонентном релятивистском расчете). Описанная комбинированная схема расчета была применена для расчета 23 термов катиона  $\text{HfF}^+$ . Результаты расчета энергий переходов ( $T_e$ ) и колебательных частот ( $\omega_e$ ) для нескольких возбужденных состояний:

Терм	$T_e, \text{см}^{-1}$		$\omega_e, \text{см}^{-1}$	
	расчет	эксп.	расчет	эксп.
$^1\Sigma^+$	0	0	792	791
$^3\Delta_1$	1229	993*	754	761
$^3\Delta_2$	2394	2166*	766	762
$^3\Delta_3$	3995	3951*	757	762
$^1\Delta_2$	10610		747	
$^3\Pi_0$	10400		716	
$^3\Pi_{0+}$	10658		724	
$^3\Pi_1$	11058	10969**	712	715
$^3\Pi_2$	13452		745	
$^1\Pi_1$	13493	13047**	699	
$^3\Sigma^+$	13773		716	
$^3\Sigma_1$	14757		711	

Основные результаты работы

- 1 На основе теории псевдопотенциала предложен метод вычисления отклика электронно-колебательных переходов на вариацию постоянной тонкой структуры, который может быть использован в расчетах соединений со сложной электронной структурой.
- 2 Разработаны комбинированные схемы (сочетающие скалярно-релятивистские и полностью релятивистские подходы) прецизионных расчетов характеристик соединений тяжелых элементов, необходимые для подготовки и интерпретации экспериментов по поиску электрического дипольного момента электрона: спектроскопических свойств, постоянных сверхтонкой структуры, эффективного электрического поля, действующего на электрон.
- 3 Проведено теоретическое исследование электронной структуры катиона  $\text{PtN}^+$ , являющегося одним из перспективных объектов для измерения электрического дипольного момента электрона. Для данной системы, в частности, вычислено эффективное электрическое поле, необходимое для интерпретации соответствующего эксперимента в терминах  $e\text{ЭДМ}$ ; определены энергии и свойства четырех низколежащих электронных состояний.
- 4 Для системы “катион  $\text{Eu}^{2+}$  в однородном внешнем электрическом поле”, являющейся простейшей моделью для описания состояния  $\text{Eu}$  в кристалле  $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ , на котором подготавливается эксперимент по измерению электрического дипольного момента электрона, вычислен коэффициент усиления  $K$   $e\text{ЭДМ}$ . Показано, что основной вклад в величину  $K$  обусловлен эффектами электронной корреляции. Исследовано влияние на величину  $K$  экранировки заряда ядра внутренними основными электронами.
- 5 Вычислен отклик на вариацию постоянной тонкой структуры электронно-колебательного перехода между третьим колебательным уровнем основного электронного состояния

и первым колебательным уровнем первого возбужденного электронного состояния в системе  $\text{HfF}^+$ .

6 На основе предложенной комбинированной схемы расчета спектроскопических свойств соединений тяжелых элементов выполнено теоретическое исследование спектроскопических свойств катиона  $\text{HfF}^+$ , знание которых важно для эффективной подготовки и проведения эксперимента по поиску  $e\text{ЭДМ}$  на этом катионе.

7 На основе проведенных вычислений эффективного электрического поля на электроны в радикале  $\text{YbF}$  уточнено современное ограничение на электрический дипольный момент электрона.

**Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

- 1 Skripnikov L.V., Titov A.V., Petrov A.N., Mosyagin N.S., Sushkov O.P., “Enhancement of the electron electric dipole moment in  $\text{Eu}^{2+}$ ”, *Phys. Rev. A* 84, 022505 (2011).
- 2 Skripnikov L.V., Petrov A.N., Titov A.V., Mosyagin N.S., “Electron electric dipole moment: Relativistic correlation calculations of the P,T-violation effect in the  $^3\Delta_3$  state of  $\text{PtH}^+$ ”, *Phys. Rev. A* 80, 060501(R) (2009).
- 3 Скрипников Л.В., Мосягин Н.С., Петров А.Н., Титов А.В., “К поиску вариации постоянной тонкой структуры: неэмпирический расчет  $\text{HfF}^+$ ”, *Письма в ЖЭТФ*, 88(9), 668-672, (2008).
- 4 Скрипников Л.В., Титов А.В., Петров А.Н., Мосягин Н.С., “К поиску P,T-нечётных свойств на  $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ : расчёт коэффициента усиления электрического дипольного момента электрона в  $\text{Eu}^{+2}$ ” *Международный симпозиум “Пятьдесят лет по пути к квантовым единицам СИ”, тезисы докладов, с. 66 (Санкт-Петербург, 6–10 декабря, 2010).*

- 5 Скрипников Л.В., Петров А.Н., Мосягин Н.С., Титов А.В., “К поиску электрического дипольного момента электрона: расчёт эффективного электрического поля на электроне в двухатомных молекулах” Физика.СПб тезисы докладов, Издательство Политехнического университета, с. 162-163 (Санкт-Петербург, 26–27 октября, 2011).
- 6 Мосягин Н.С., Скрипников Л.В., Титов А.В., “Ограничение на величину электрического дипольного момента электрона: уточнённая теоретическая интерпретация эксперимента на молекуле YbF” IX Курчатовская молодежная научная школа, Курчатовский институт Сборник докладов, с. 248 (Москва, 21–25 ноября, 2011).
- 7 Скрипников Л.В., Титов А.В., Петров А.Н., Мосягин Н.С., “К поиску электрического дипольного момента электрона: квантово-химический расчёт эффективного электрического поля на электроне в  $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ ” XXII симпозиум “Современная химическая физика”, сборник тезисов, с. 58 (Туапсе, 24 сентября – 5 октября, 2010).
- 8 Скрипников Л.В., Петров А.Н., Титов А.В., Мосягин Н.С., “К поиску электрического дипольного момента электрона: неэмпирический расчёт  $\text{PtH}^+$ ”, XXI симпозиум “Современная химическая физика”, сборник тезисов, с. 266 (Туапсе, 25 сентября – 8 октября, 2009).
- 9 Скрипников Л.В., Титов А.В., Мосягин Н.С., Петров А.Н. “Неэмпирический расчёт  $\text{HfF}^+$ : к поиску вариации “постоянной” тонкой структуры” XX симпозиум “Современная химическая физика”, сборник тезисов, с. 355 (Туапсе, 15–25 сентября, 2008).
- 10 Скрипников Л.В., Титов А.В., “Неэмпирический расчёт спектроскопических свойств  $\text{PtH}^+$ ”, Международная конференция по химии “Основные тенденции развития химии в начале XXI века”, Санкт-Петербургский государственный университет, сборник тезисов, с. 395 (Санкт-Петербург, 21-24 апреля, 2009).

## Список литературы

- [1] E. D. Commins, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **40**, 1 (1998).
- [2] J. J. Hudson, D. M. Kara, I. J. Smallman, B. E. Sauer, M. R. Tarbutt, and E. A. Hinds, *Nature* **473**(7348), 493 (2011), ISSN 0028-0836.
- [3] A. O. Sushkov, S. Eckel, and S. K. Lamoreaux, *Phys. Rev. A* **81**, 022104 (2010).
- [4] V. V. Flambaum and M. G. Kozlov, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 150801 (2007).
- [5] E. R. Meyer, J. L. Bohn, and M. P. Deskevich, *Phys. Rev. A* **73**, 062108 (2006).
- [6] A. V. Titov, N. S. Mosyagin, A. N. Petrov, T. A. Isaev, and D. P. DeMille, *Progr. Theor. Chem. Phys.* **B 15**, 253 (2006).
- [7] M. Kállay and P. R. Surján, *J. Chem. Phys.* **115**(7), 2945 (2001).
- [8] M. G. Kozlov, *J. Phys. B* **30**, L607 (1997).
- [9] H. M. Quiney, H. Skaane, and I. P. Grant, *J. Phys. B* **31**, L85 (1998).
- [10] N. S. Mosyagin, M. G. Kozlov, and A. V. Titov, *J. Phys. B* **31**(19), L763 (1998).
- [11] T. C. Steimle, T. Ma, and C. Linton, *J. Chem. Phys.* **127**, 234316 (2007).
- [12] R. J. Van Zee, M. L. Seely, T. C. DeVore, and W. Weltner, *J. Phys. Chem.* **82**(10), 1192 (1978).
- [13] A.-M. Mårtensson-Pendrill, D. S. Gough, and P. Hannaford, *Phys. Rev. A* **49** (1994).