

## К поиску вариации постоянной тонкой структуры: неэмпирический расчет $HfF^+$

Л. В. Скрипников<sup>1)</sup>, Н. С. Мосягин, А. Н. Петров, А. В. Титов

С.-Петербургский государственный университет, 198904 Петродворец, С.-Петербург, Россия

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН, 188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

Поступила в редакцию 11 августа 2008 г.

После переработки 4 сентября 2008 г.

Предлагается методика расчета производной от энергии электронно-колебательных уровней соединений тяжелых элементов по  $\alpha$  (постоянной тонкой структуры) с использованием метода релятивистского псевдопотенциала. Рассмотрен переход между колебательными уровнями основного и первого возбужденного электронных состояний молекулярного катиона  $HfF^+$ , для которого рассчитано изменение частоты при малом изменении  $\alpha$ . Полученная информация необходима для подготовки экспериментов по поиску вариации постоянной тонкой структуры с течением времени.

PACS: 06.20.Jr, 06.30.Ft, 31.30.Jv, 33.20.Tr

**1. Введение.** В теоретической физике на протяжении более восьмидесяти лет предпринимаются попытки построить единые теории фундаментальных взаимодействий. В современных формулировках этих теорий считается, что во время Большого Взрыва законы физики могли быть существенно иными; постоянные же, характеризующие фундаментальные взаимодействия (сильное, электромагнитное, слабое и гравитационное), могли быть равными друг другу в сам момент взрыва, а со временем они начали меняться и расходиться между собой при расширении Вселенной. Те или иные особенности изменения со временем этих “постоянных”, предсказанные данными теориями, могут быть подтверждены либо опровергнуты только экспериментально, и, в результате, отобраны для дальнейшего анализа только те модели, которые согласуются с экспериментом. Идея того, что фундаментальные константы могут меняться, не нова: например, хорошо известны работы Дирака [1], в которых он построил гипотезу больших чисел и пытался показать, что гравитационная постоянная меняется со временем. В последнее десятилетие поиск вариации “фундаментальных постоянных” превратился в бурно развивающееся направление как теоретических, так и экспериментальных исследований ([2] и ссылки). Особый интерес к нему обусловлен как успехами в астрофизике [3], так и резко возросшими возможностями прецизионных спектроскопических измерений в земных (лабораторных) условиях. Последние напрямую связаны с достижениями

в охлаждении и удержании в ловушке атомов и молекул [4–7]. В настоящее время неясно, по какому закону меняются постоянные, поэтому в этой работе предполагается, что закон линейный, по крайней мере это предположение оправдано на достаточно малом временном интервале.

При использовании в расчетах релятивистской теории появляется зависимость спектров атомов и молекул от фундаментальной постоянной связи электромагнитного поля – постоянной тонкой структуры:

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137.035999...},$$

где  $e$  – заряд электрона,  $c$  – скорость света,  $\hbar$  – постоянная Планка. Например, тонкая структура уровней водородоподобных ионов (формула Зоммерфельда) с точностью до членов порядка  $Z^4\alpha^4$ ,  $Ze$  – заряд ядра, имеет вид

$$E_{njl} = m_e c^2 - \frac{(Z\alpha)^2 m_e c^2}{2n^2} \left\{ 1 + \frac{(Z\alpha)^2}{n} \left( \frac{1}{j+1} - \frac{3}{4n} \right) \right\}, \quad (1)$$

где  $m_e$  – масса электрона,  $n$  – главное квантовое число,  $l$  и  $j$  – квантовые числа орбитального и полного моментов количества движения. Если рассмотреть энергию связи электрона для водородоподобного иона,  $E_{njl} - m_e c^2$ , то первый член уравнения представляет собой выражение для энергии в нерелятивистской теории Шредингера, а второй дает релятивистские поправки:

$$\omega_f \sim Z^4 \alpha^2 E_H, \quad (2)$$

<sup>1)</sup>e-mail: leonidos239@gmail.com

здесь  $E_H = 1$  хартри (а.е.). Отсюда видно, что роль релятивистских эффектов быстро возрастает при увеличении  $Z$ . В случае многоэлектронных атомов она тоже увеличивается с ростом порядкового номера в таблице Менделеева, то есть зависимость от  $\alpha$  наиболее заметно проявляется в спектрах атомов тяжелых элементов и их соединений.

Следуя [8], с помощью формулы (2), для энергии электронного перехода  $\omega$  в атоме, обусловленного тонким расщеплением, получаем:

$$\frac{\delta\omega}{\omega} = \frac{1}{\omega} \left( 2\omega_f \frac{\delta\alpha}{\alpha} \right) = K \left( 2 \frac{\delta\alpha}{\alpha} \right), \quad K = \frac{\omega_f}{\omega}. \quad (3)$$

Здесь параметр  $K$  характеризует степень усиления эффекта вариации постоянной тонкой структуры. Из (3) видно, что наиболее целесообразно рассматривать переход между близлежащими энергетическими уровнями. Молекулы, содержащие тяжелые атомы, являются более перспективными объектами, так как в таких системах могут быть найдены почти вырожденные электронно-колебательные уровни, которые будут сильно и качественно по-разному “откликаться” на изменение  $\alpha$ .

В настоящей работе рассмотрен молекулярный катион  $\text{HfF}^+$ , который был предложен группой Корнелла для эксперимента по поиску электрического дипольного момента электрона (еЭДМ) [9, 10] и недавно был идентифицирован по его спектрам возбуждения [11].

Таким образом, целями настоящей работы являются:

- 1) разработка методики расчета изменения частоты перехода при заданном значении вариации  $\alpha$ ;
- 2) применение этой методики к электронно-колебательному переходу в молекулярном ионе  $\text{HfF}^+$ , предложенному к рассмотрению в работе [8].

**2. Методика расчета.** В настоящей работе предложена следующая методика расчета:

- 1) задаются два значения постоянной тонкой структуры, “не слишком сильно” отличающиеся друг от друга;
- 2) для каждого значения  $\alpha$  генерируется релятивистский псевдопотенциал, в то время как атомный базис берется одним и тем же для разных значений  $\alpha$ ;
- 3) подготавливается стартовый набор молекулярных орбиталей методом Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF) [12];
- 4) для каждого  $\alpha$  рассчитываются потенциальные поверхности (кривые) для нескольких возбужденных состояний методом конфигурационного взаимодействия с учетом спин-орбитальных вкладов (см. ниже);

5) затем выбирается электронно-колебательный переход (окончательно этот переход может быть выбран после экспериментального уточнения электронно-колебательных спектров), начальное и конечное состояния которого почти вырождены и имеют качественно различные зависимости от  $\alpha$ , рассчитывается его “отклик” на вариацию  $\alpha$ .

Рассмотрим теперь более подробно каждый пункт данной схемы. В работе выполнен квантовохимический расчет потенциальных кривых основного и первого возбужденного электронных состояний молекулярного катиона  $\text{HfF}^+$  для двух значений постоянной тонкой структуры: современного значения  $\alpha_0$  и  $\alpha_1 = \alpha_0/0.99$  (также был проведен расчет для  $\alpha_2 = \alpha_0/0.90$ , однако, как оказалось, такая вариация приводит к слишком сильному изменению в энергетических уровнях и, в результате, к большой погрешности при вычислении их производных по  $\alpha^2$ ). Для учета поправки на нелинейную зависимость энергии перехода от  $\alpha^2$  для одного из межъядерных расстояний был также проведен расчет при  $\alpha_{-1} = \alpha_0 \sqrt{2-1/0.99^2} \approx \alpha_0/1.01$ . Однако было найдено, что соответствующие поправки пренебрежимо малы.

Для учета релятивистских эффектов (зависящих от  $\alpha$ ) использовался метод обобщенного релятивистского эффективного потенциала остова (Generalized Relativistic Effective Core Potential или GRECP) [13, 14]. Отметим, что в настоящее время применяются и полноэлектронные методы с гамильтонианами Дирака-Кулона или Дирака-Кулона-Брейта. Однако эти методы пока еще не очень эффективны в расчетах соединений тяжелых элементов, когда необходимо с высокой точностью учитывать корреляционные эффекты. В то же время, используя метод GRECP<sup>2)</sup>, задачу описания молекулы можно разделить на несколько частей: (а) сначала выбрать некоторый остов у тяжелого атома, который практически не меняется (не возмущается) при изменении состояний электронов в валентной области, и на основе атомных расчетов смоделировать его взаимодействие с валентными и внешними остовными электронами с помощью псевдопотенциала; (б) затем решать молекулярную задачу, в которой явно рассматриваются только валентные и внешние остовные электроны. При этом можно выбрать достаточно полный базис для описания корреляций рассматриваемых явно электронов, в то время как в полноэлектронных подходах это до-

<sup>2)</sup> Другие варианты RECP также, в принципе, могут быть использованы, но точность расчетов может оказаться заметно ниже.

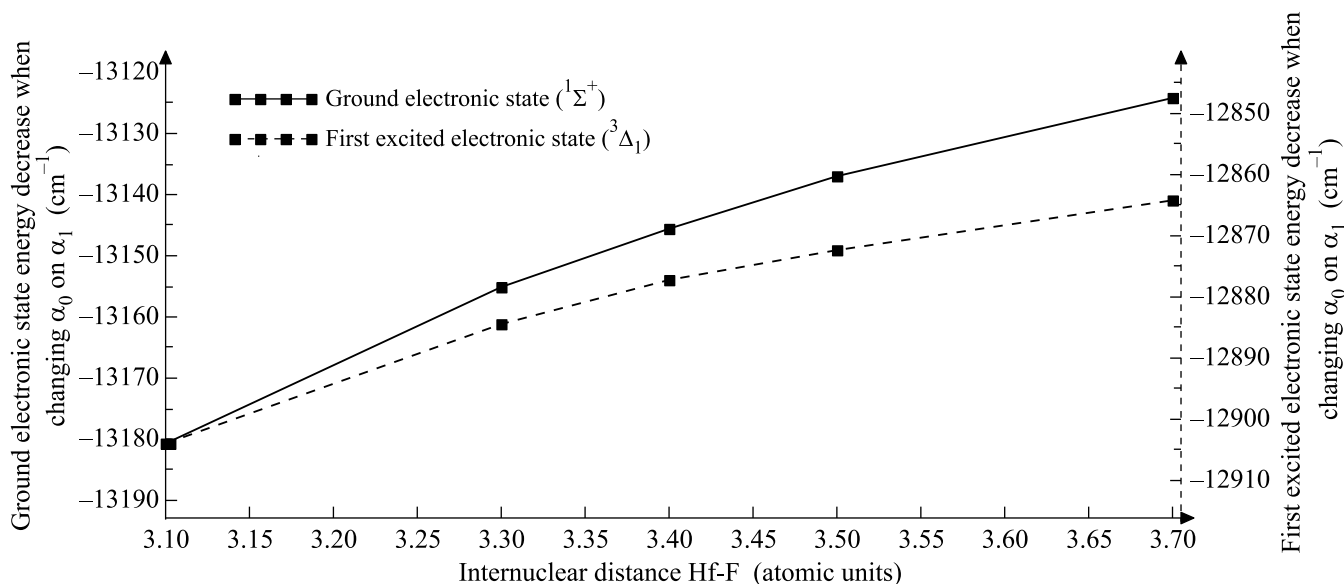


Рис.1. Зависимость понижения энергий основного и возбужденного электронных состояний при переходе от  $\alpha_0$  к  $\alpha_1$  от расстояния Hf-F

статочны трудно осуществить на современных компьютерах.

Из расчета  $\text{HfF}^+$  были явно исключены  $1s - 4f$ -электроны гафния (60 основных электронов), фтор же рассматривался со всеми своими электронами. Анализ важности учета релаксации  $4f$ -оболочки проведен в работе [15]. Там показано, что такое включение могло бы несколько увеличить точность расчетов, однако приведет к качественному росту временных затрат на расчет. Хотя  $5s$ - и  $5p$ -электроны сильнее связаны, чем  $4f$ -электроны ( $5s$ - и  $5p$ -орбитальные энергии в 2 и 1.2 раза выше, соответственно, чем  $4f$ ), корреляционные вклады последних оказывают существенно меньшее влияние на спектроскопические свойства  $\text{HfF}^+$ . Это обусловлено следующими причинами: (а) в отличие от  $5s$ - и  $5p$ -оболочек,  $4f$ -оболочка локализована в существенно другой области пространства, нежели  $5d$  и, в особенности,  $6s$  и  $6p$  (средние радиусы  $5s$ - и  $5p$ -оболочек примерно в два раза превышают радиус  $4f$ ); (б) корреляции для  $4f$ -электронов подавлены также из-за отсутствия "низколежащих"  $g$ -состояний, локализованных достаточно близко к ним в пространстве. Таким образом, в нашем расчете явно рассматривались только 20 электронов. Корреляционный базис для Hf был взят из работы [15]. Для F использовался базис ANO-L из библиотеки пакета MOLCAS 4.1 [16].

На следующем этапе был получен стартовый набор молекулярных орбиталей методом CASSCF с усредненной по спину частью GRECP, то есть на этой стадии явно учитывались только скалярно-реля-

тивистские эффекты. В методе CASSCF все орбитали подразделяются на три группы: неактивные, активные и виртуальные. Неактивные орбитали дважды заселены во всех конфигурациях, для активных орбиталей возможны любые (от 0 до 2) заселенности, а виртуальные орбитали остаются свободными во всех конфигурациях. Метод позволяет приготовить более оптимальные для корреляционных расчетов орбитали по сравнению с методом Хартри-Фока за счет частичного учета корреляции.

С использованием CASSCF-орбиталей был проведен расчет методом прямого конфигурационного взаимодействия с учетом спин-орбитальных эффектов – SODCI (Spin-Orbit Direct Configuration Interaction) [17–20] с селективируемыми однократными и двукратными возбуждениями по отношению к некоторому многоконфигурационному ссылочному состоянию, реализованному на наборе различных  $\Lambda S$  спин- и симметрично-адаптированных многоэлектронных функций.

**3. Результаты и обсуждение.** Как и в предыдущем расчете [15], для основного состояния  $\text{HfF}^+$  при  $\alpha = \alpha_0$  был получен терм  $^1\Sigma^+$ , а для первого возбужденного состояния, лежащего на  $\omega_{el} = 1633 \text{ cm}^{-1}$  выше, –  $^3\Delta_1$  (при этом для обоих состояний оптимизировалось равновесное расстояние).

На рис.1 приведена зависимость изменения энергий основного и возбужденного электронных состояний при переходе от  $\alpha_0$  к  $\alpha_1$  от межъядерного расстояния Hf-F. Видно, что понижение энергии очень слабо зависит от расстояния Hf-F.

Рассчитанные колебательные частоты для этих двух состояний составляют  $\omega_\nu^{(0)} = 790 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_\nu^{(1)} = 746 \text{ см}^{-1}$ , соответственно. Таким образом, энергия третьего колебательного уровня основного энергетического состояния только на  $\omega = \omega_{el} + \frac{3}{2}\omega_\nu^{(1)} - \frac{7}{2}\omega_\nu^{(0)} = 13 \text{ см}^{-1}$  отличается от первого колебательного уровня возбужденного электронного состояния (рис.2).

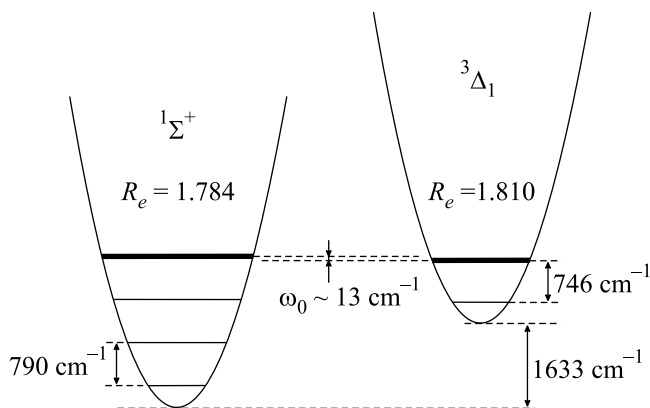


Рис.2. Рассчитанные характеристики электронно-колебательных уровней основного и первого возбужденного состояний  $HfF^+$ .  $R_e$  – оптимизированное значение межъядерного расстояния

Здесь необходимо отметить, что получаемые из расчета данные ни в коем случае не следует рассматривать как точные результаты – погрешность для вычисленной  $\omega_{el}$  может достигать  $500 \text{ см}^{-1}$ . Достаточно же точные данные по энергиям переходов могут быть получены только экспериментально, и в настоящее время такие исследования успешно выполняются группой Корнелла [11]. Тем не менее, полученные здесь оценки важны при подготовке эксперимента и последующем анализе его данных. Отметим также, что даже анализ спектральных данных для таких короткоживущих в свободном состоянии систем, как  $HfF^+$ , невозможен без предварительного прецизионного расчета термов данного катиона. В отличие от  $w_{el}$  и  $w_\nu$ , которые могут быть более точно измерены в эксперименте, производную  $w_{el}$  по  $\alpha$  можно получить только из расчета.

Электронный переход  $\omega_{el}$  не является переходом, непосредственно обусловленным тонкой структурой, поэтому уравнение (2) неприменимо (хотя полезно для качественного понимания задачи), и мы можем записать [8]:

$$\omega_{el} = \omega_{el,0} + qx,$$

где  $\omega_{el,0}$  соответствует значению постоянной тонкой структуры  $\alpha = \alpha_0$  и  $x = \alpha^2/\alpha_0^2 - 1$ ; фактор  $q$  ответ-

ственен за релятивистские поправки к энергии. Используя рассчитанные данные для  $\omega_{el,0}$  и  $\omega_{el,1}$ , соответствующие выбранным значениям постоянной тонкой структуры,  $\alpha_0$  и  $\alpha_1 = \alpha_0/0.99$ , получаем:

$$q = \frac{\omega_{el,1} - \omega_{el,0}}{\frac{1}{0.99^2} - 1} \approx 13000 \text{ см}^{-1},$$

$$\frac{\delta\omega}{\omega} \sim 2000 \frac{\delta\alpha}{\alpha}.$$

Полагая теперь, что для достижения наилучшего ограничения на вариацию  $\alpha$  следует брать  $\delta\alpha/\alpha \sim 10^{-15}$  [8], получаем  $\delta\omega \sim 0.8 \text{ Гц}$  (отметим также, что для  $\delta\alpha/\alpha$  есть и другие, менее оптимистичные оценки, в частности, в [21] дается предварительное значение  $10^{-17}$ ). Рассчитанное значение для  $\delta\omega$  близко к оценке, сделанной в работе [8] ( $0.6 \text{ Гц}$ ), в которой значение для электронного перехода  $^1\Sigma^+ - ^3\Delta_1$  бралось из атомных расчетов для аналогичного перехода в  $Yb^+$ . Полученная оценка выглядит более обнадеживающей, чем для ряда других систем, рассматриваемых в [8], с экспериментальной точки зрения.

**4. Заключение.** Предлагаемый в настоящей работе подход является, насколько нам известно, первым надежным способом расчета производной по  $\alpha$  от энергии электронно-колебательного перехода в соединениях тяжелых атомов, которые могут включать  $d$ - и  $f$ -элементы, и которые могут обладать достаточно сложной электронной структурой. Это достигается за счет использования метода релятивистского эффективного потенциала остова, который, с одной стороны, обладает высокой степенью точности, а с другой, – позволяет выполнять расчет молекулы с максимальной экономичностью, что делает его применимым к многоатомным молекулярным системам, в отличие от полноэлектронных четырехкомпонентных подходов.

В работе рассмотрен переход между колебательными уровнями основного и первого возбужденного электронных состояний молекулярного катиона  $HfF^+$ , для которого рассчитано изменение частоты при малом изменении  $\alpha$ . Как следует из выполненных расчетов, эффект смещения частоты электронно-колебательного перехода при вариации фундаментальных постоянных может быть вполне наблюдаем (в сочетании с прецизионностью молекулярной спектроскопии) в лабораторных экспериментах.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 06-03-33060 и частично грант # 07-03-01139). Авторы признательны М.Г. Козлову за многочисленные обсуждения и комментарии и В.М. Шабаеву за полезные ссылки по теме данной работы.

- 
1. P. A. M. Dirac, *Nature* **139**, 323 (1937).
  2. V. V. Flambaum, arXiv:0801.1994v1 [nucl-th] (2008).
  3. V. V. Flambaum, *Phys. Rev. A* **73**, 034101 (2006). [arXiv: physics/0601034].
  4. E. A. Cornell and C. E. Wieman, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 875 (2002).
  5. J. Doyle, B. Friedrich, R. Krems, and F. Masnou-Seeuws, *Eur. Phys. J. D* **31**, 149 (2004).
  6. K. M. Jones, E. Tiesinga, P. D. Lett, and P. S. Julienne, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 483 (2006).
  7. T. Köhler, K. Góral, and P. S. Julienne, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 1311 (2006).
  8. V. V. Flambaum and M. G. Kozlov, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 150801 (2007).
  9. R. Stutz and E. Cornell, APS Meeting, Abstracts pp. J1047+ (2004).
  10. E. R. Meyer, J. L. Bohn, and M. P. Deskevich, *Phys. Rev. A* **73**, 062108 (2006).
  11. E. Cornell, личная переписка (2008).
  12. J. Olsen and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **89**, 2185 (1988).
  13. A. V. Titov and N. S. Mosyagin, *Int. J. Quantum Chem.* **71**, 359 (1999).
  14. A. V. Titov, N. S. Mosyagin, T. A. Isaev, and A. N. Petrov, *Phys. Atomic Nucl.* **66**, 1152 (2003).
  15. A. N. Petrov, N. S. Mosyagin, T. A. Isaev, and A. V. Titov, *Phys. Rev. A* **75**, 030501(R) (2007). [arXiv: physics/0611254].
  16. K. Andersson, M. R. A. Blomberg, M. P. Fülscher et al., Quantum-chemical program package, 1991.
  17. R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff, *Theor. Chim. Acta* **35**, 33 (1974).
  18. R. J. Buenker and S. Krebs, in *Recent Advances in Multireference Methods*, Ed. K Hirao, World Scientific, Singapore, 1999, p. 1.
  19. A. B. Alekseyev, H. P. Liebermann, and R. J. Buenker, in *Recent Advances in Relativistic Molecular Theory*, Eds. K Hirao and Y Ishikawa, World Scientific, Singapore, 2004, p. 65.
  20. A. V. Titov, N. S. Mosyagin, A. B. Alekseyev, and R. J. Buenker, *Int. J. Quantum Chem.* **81**, 409 (2001).
  21. T. Rosenband, D. B. Hume, P. O. Schmidt et al., *Science* p. 1154622 (2008).