

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ПЕТЕРБУРГСКИЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
ИМ. Б. П. КОНСТАНТИНОВА

УДК 539.1

На правах рукописи

Титов Анатолий Владимирович

**Обобщенный релятивистский эффективный
потенциал и восстановление электронной
структуры в остовах тяжелых атомов
в молекулах**

01.04.02 – теоретическая физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени доктора
физико-математических наук

Гатчина – 2002 г.

Работа выполнена в Петербургском институте ядерной физики
им. Б.П.Константинова Российской академии наук.

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

Абаренков Игорь Васильевич	— доктор физ.-мат. наук, профессор,
Шерстюк Алексей Иванович	— доктор физ.-мат. наук, профессор,
Зайцевский Андрей Вениаминович	— доктор физ.-мат. наук, старший научный сотрудник.

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:	— Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН.
---------------------------------	---

Защита диссертации состоится “ 26 ” декабря ” 2002 г.
в “ 11⁰⁰ ” часов на заседании диссертационного совета Д-002.115.01
в Петербургском институте ядерной физики им. Б.П.Константинова РАН.

Адрес: 188300, г. Гатчина, Ленинградская обл., Орлова Роща, ПИЯФ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ПИЯФ РАН.

Автореферат разослан “ 22 ” ноября ”

Ученый секретарь
диссертационного совета

И.А.Митропольский

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Эксперименты по поиску эффектов несохранения пространственной четности (P) и временной инвариантности (T) имеют фундаментальное значение для современной теоретической физики. Хорошо известно, что эти эффекты до пяти порядков величины усилены в полярных двухатомных молекулах, содержащих тяжелые атомы [1–3], из-за сильного внутримолекулярного поля (по сравнению с полями, достижимыми за счет внешних источников в атомных экспериментах), поэтому такие молекулы являются весьма привлекательными объектами для исследований. Эксперименты по поиску P,T-нечетных эффектов уже проводились на молекулах TlF и YbF [4, 5], и новое поколение таких экспериментов сейчас подготавливается на молекулах PbO [6, 7] YbF и HgH. В частности, в планируемых экспериментах на метастабильном состоянии молекулы PbO ожидается улучшение современных ограничений на P,T-нечетные константы до четырех порядков, благодаря уникальному сочетанию свойств данной молекулы (к 2002 г. для электрического дипольного момента (ЭДМ) электрона в работе [8] получено ограничение $|d_e| \leq 1.6 \times 10^{-27} e \text{ см}$). При такой чувствительности даже совместимый с нулем результат будет иметь принципиальное значение для понимания природы нарушения временной инвариантности, особенно в связи с предсказаниями суперсимметричных расширений стандартной модели электрослабых взаимодействий; т.е. на повестке дня — поиск “новой физики” за пределами стандартной модели.

Эти эксперименты поставили задачу выполнения релятивистского расчета таких свойств молекул с тяжелыми атомами, которые не могут быть определены экспериментальным путем. Расчеты необходимы как для интерпретации результатов уже выполненных экспериментов по поиску P,T-нечетных эффектов в данных молекулах, так и для оптимального планирования новых таких экспериментов. Релятивистские эффекты дают ключевой вклад в исследуемые свойства, учет же корреляций валентных и остовных электронов приводит к изменению результатов расчета P,T-нечетных эффектов в молекуле TlF [9] на 20%, постоянных сверхтонкого и P,T-нечетных взаимодействий в молекулах YbF и BaF — на 50% [10–12], а в молекуле PbO при учете корреляций с

основными электронами меняется даже порядок этих величин [13]. Поэтому прецизионный расчет свойств для таких молекул является необходимостью.

Фундаментальной научной проблемой также является исследование свойств недавно синтезированных группой Ю. Ц. Оганесяна [14] относительно долгоживущих изотопов сверхтяжелых элементов (СТЭ) из "острова стабильности" (с зарядом ядра Z от 108 до 118) и их соединений. В настоящее время их времена жизни достигают нескольких минут и ожидается, что ядра вблизи вершины "острова стабильности" будут существовать несколько лет. Свойства СТЭ очень трудно изучать экспериментально из-за крайне малого количества вещества, доступного для исследований (как правило, это единичные атомы). Поэтому прецизионные расчеты соединений СТЭ необходимы для правильного понимания их физики и химии, так как уже известно, что они существенно отличаются от более легких аналогов по валентной структуре [15]. Сейчас стоит вопрос об измерении масс найденных элементов, а для проведения соответствующего эксперимента требуются данные по вероятности образования, в частности, гидрида экартути ($e112H$). В настоящее время наиболее надежно идентификация СТЭ может быть проведена по их химическим свойствам, следовательно, требуются расчеты димеров СТЭ (например, $e112_2$) для изучения их свойств в сравнении с соответствующими валентными аналогами (Hg_2).

Экспериментальное изучение спектроскопических и других свойств актинидов также существенно затруднено их радиоактивным распадом и радиоактивными излучениями, которые вызывают химические изменения в исследуемых системах. Из-за нетривиальных валентных форм (обусловленных переменной валентностью в широком диапазоне) и особой важности релятивистских эффектов многие свойства соединений лантанидов и актинидов являются уникальными, в связи с чем они представляют огромный интерес как для научных исследований, так и для развития новых технологий и разработки новых материалов [16–18]. Важнейшие практические проблемы - это хранение и утилизация радиоактивных отходов и отработанного топлива, загрязнение окружающей среды радиоактивными отходами, а большинство из делящихся радиоактивных элементов являются актинидами. Несмотря на высо-

кую актуальность расчетов соединений актинидов, современный уровень точности расчета в целом нельзя считать удовлетворительным, что объясняется чрезвычайно высокими требованиями к вычислительным ресурсам и к эффективности методов расчета и пакетов программ, предъявляемыми из-за сложности их электронной структуры.

Таким образом, все вышеприведенные фундаментальные научные проблемы физики объединяются необходимостью прецизионных релятивистских расчетов соединений, содержащих тяжелые элементы.

Цель работы и постановка задач

Первая цель диссертационной работы — разработка совокупности методов, которые позволяют обеспечить точность порядка $200\text{--}400\text{ см}^{-1}$ для энергий перехода и диссоциации в расчетах группы низколежащих состояний соединений тяжелых и сверхтяжелых элементов и достичь эквивалентной точности для других свойств (как остовных, так и валентных) при минимальных вычислительных затратах:

1. Разработка метода обобщенного релятивистского эффективного потенциала остова (обобщенного РЭПО или ОРЭПО) и построение теории варианта метода ОРЭПО с сепарабельной поправкой;
2. Развитие “самосогласованных” вариантов РЭПО и ОРЭПО для наиболее оптимального (экономичного) описания соединений d - и f -элементов и построение теории самосогласованных РЭПО;
3. Разработка методов невариационного и вариационного восстановления электронной структуры в остовах тяжелых элементов после ОРЭПО расчета молекулы — для двухшагового расчета остовных свойств молекул с тяжелыми атомами.

Другой целью работы было применение разработанных методов и пакетов программ к прецизионному двухшаговому расчету остовных свойств — параметров P , T -нечетных взаимодействий и постоянных сверхтонкой структуры, а также к расчету спектроскопических и других валентных свойств тяжелых атомов и содержащих их молекул с указанной выше точностью.

Научная новизна работы

Предложен метод обобщенного релятивистского эффективного потенциала остова, позволяющий на порядок величины и более повысить точность расчета электронной структуры в валентной и внешней остова областях молекул с тяжелыми атомами в сравнении с другими известными вариантами РЭПО. В отличие от всех других РЭПО, в новом подходе используется идея разделения физического пространства по отношению к какому-либо тяжелому атому на три области: внутреннюю остова, внешнюю остова и валентную, которые по-разному представлены в эффективном гамильтониане тяжелого атома с ОРЭПО. Для описания взаимодействий валентных (В) и внешних остова (ВО) электронов с явно исключенными из расчета внутренними остова (ИО) электронами соискателем предложены операторы РЭПО нового типа.

Для расчета остова свойств разработаны невариационный и вариационный методы восстановления электронной структуры в остовах тяжелых атомов в молекулах в рамках одноцентрового разложения молекулярных спиноров по численным четырехкомпонентным спинорам. С использованием двухшагового подхода (РЭПО расчет молекулы с последующим невариационным восстановлением в остовах) впервые были выполнены надежные расчеты остова свойств в молекулах с тяжелыми атомами, которые необходимы для планирования экспериментов по поиску P,T-нечетных эффектов в молекулах и интерпретации их результатов.

Все представленные в работе расчеты атомов и молекул с использованием разработанных методов либо впервые выполнены для исследуемых свойств молекул, либо заметно превосходят по точности аналогичные расчеты зарубежных групп, выполненные с использованием других методов.

Научная и практическая ценность работы

- Неэмпирические расчеты большого числа атомов, молекул и их ионов, выполненные соискателем и другими исследователями, показали, что предлагаемый подход имеет очень широкую область применимости и позволяет регулярным образом повышать точ-

ность расчета как валентных, так и основных свойств низколежащих электронных состояний молекул с тяжелыми и очень тяжелыми атомами при минимальных требованиях к вычислительным ресурсам.

- Анализ результатов расчета Р,Т-нечетных и других свойств в молекулах HgF, PbF, YbF, BaF и TlF позволяет сделать вывод о том, что значения для этих свойств получены с точностью, достаточной для извлечения достоверной информации об ЭДМ электрона, шиффовском моменте ядра ^{205}Tl и других фундаментальных Р,Т-нечетных величинах из уже завершенных, выполняемых в настоящее время и планируемых на данных молекулах экспериментов.

Апробация работы. Материалы диссертации неоднократно докладывались на семинарах ПИЯФ, СПбГУ, МГУ, ФТИ, более 40 раз были представлены на рабочих совещаниях, международных и российских конференциях, в том числе за последние 4 года — в приглашенном докладе на европейской конференции “Релятивистская квантовая химия и физика – прогресс и перспективы” (Acquafredda di Maratea, Италия, 1999); в лекциях на российских симпозиумах “Современная химическая физика” (Туапсе, 1999, 2001), на школах-конференциях им. В.А.Фока по квантовой и вычислительной химии (Великий Новгород, 2000, 2001, 2002) и на VI конференции молодых ученых и специалистов (Дубна, 4–9 февраля 2002); в устном докладе на VII международной школе-семинаре по физике тяжелых ионов (Дубна, 27 мая – 4 июня 2002).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 22 научные работы в международных реферируемых журналах и 4 электронных препринта в интернете. Полный текст диссертации представлен на сайте:
<http://www.qchem.pnpi.spb.ru/Tolya.html>.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, приложения, заключения и списка цитированной литературы. Объем диссертации составляет 222 страницы. Она содержит 25 таблиц и 7 рисунков. Список литературы содержит 215 ссылок.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, кратко сформулированы наиболее существенные результаты и описана структура работы.

В первой главе обсуждаются методы, активно используемые в последние годы для расчета электронной структуры и физико-химических свойств молекул с тяжелыми и сверхтяжелыми атомами, которые позволяют добиваться высокой точности расчета низколежащих электронных состояний. Эти методы анализируются с точки зрения их эффективности в достижении “химической точности” (порядка 1 ккал/моль или 350 см^{-1} для энергий возбуждения и диссоциации). Поскольку, вообще говоря, расчеты со столь высокой точностью являются чрезвычайно трудоемкими, то при умеренных требованиях к вычислительным ресурсам необходимо использовать самые последние теоретические и программные разработки на следующих основных этапах расчета:

- (а) выбор зависящего от спина эффективного гамильтониана;
- (б) оптимизация базисного набора;
- (в) учет межэлектронных корреляций.

Для минимизации суммарных вычислительных затрат важно добиваться эквивалентного (сбалансированного) уровня точности на каждом из этих этапов расчета наиболее экономичным образом. Неэффективность или неоптимальность (“избыточность”) методов, используемых на первых двух этапах (например, явное включение в расчет неактивных орбитальных электронов и использование слишком большого базиса одноэлектронных функций), может привести к недопустимым или неоправданным вычислительным затратам, в особенности на последнем этапе.

В первом разделе описываются обозначения, которые используются в диссертации. Основное же внимание в данной главе уделяется анализу эффективных гамильтонианов, активно используемых в современных расчетах соединений тяжелых элементов с учетом релятивистских эффектов: во втором разделе рассматриваются достоинства и недостатки гамильтониана Дирака-Кулона-Брейта, в третьем разделе представлены наиболее популярные двухкомпонентные приближения, а в четвертом разделе дан краткий обзор релятивистских эффективных потенциалов остова (РЭПО) или псевдопотенциалов (ПП).

В пятом разделе обсуждаются схемы генерации атомных базисов, а в шестом — те корреляционные методы, которые использованы в расчетах, представленных в диссертационной работе: метод конфигурационного взаимодействия (КВ), объединенный метод теории возмущений второго порядка (ТВ2) и КВ — ТВ2/КВ и метод релятивистских связанных кластеров (РСК) в пространстве Фока.

Первый раздел **второй главы** посвящен теории метода “согласованного по форме” РЭПО [19–21], являющегося предшественником метода обобщенного РЭПО. Показано, что метод согласованного по форме РЭПО с радиально-локальным оператором может быть построен на основе двух положений: **(а)** свойства пропорциональности валентных спиноров в остовах тяжелых элементов и **(б)** требования об отсутствии “нефизических” членов РЭПО в валентной области.

Во втором разделе описана схема построения ОРЭПО:

1. Выполняется полноэлектронный численный релятивистский расчет методом Дирака-Хартри-Фока (ДХФ) моделируемого состояния данного атома, которое обычно выбирается вблизи основного состояния. Далее, на основе двух критериев — среднего радиуса спиноров (этот критерий является главным) и их одноэлектронных энергий ε_{nlj} — все электроны разбиваются на группы. Чем больше групп электронов будет явно включено в расчет с эффективным потенциалом, тем более высокой точности расчета можно достичь, но тем больше будут вычислительные затраты такого расчета. В радиально-локальном РЭПО компоненты потенциала могут быть построены только для одной lj -группы электронов. Метод ОРЭПО позволяет корректно включить в процедуру построения его компонент несколько lj -групп электронов одновременно.
2. Псевдоспиноры $\tilde{\varphi}_{nlj}$ строятся за счет сглаживания осцилляций радиальных частей больших компонент f_{nlj} (см. ур. (8)) валентных и внешних остовных спиноров во внутренней остовой области атома. Они сглаживаются таким образом, чтобы самые внутренние из них стали безузловыми, следующие сохранили один узел и т.д. Сглаживание выполняется на основе следующей схемы (см. рис. 1):

$$\tilde{\varphi}_{nlj}(r) = \begin{cases} f_{nlj}(r), & r \geq R_c, \\ y(r) = r^\gamma \sum_i a_i r^i, & r < R_c, \end{cases} \quad (1)$$

$$l = 0, 1, \dots, L, \quad j = |l \pm \frac{1}{2}|, \quad n = c, c', \dots, v,$$

где L на единицу больше максимального орбитального квантового числа у исключаемых из расчета с ОРЭПО внутренних остовных электронов, а c, c', \dots и v обозначают внешние остовные и валентные электроны соответственно. Коэффициенты a_i определяются исходя из условий: ортонормированности $\tilde{\varphi}_{nlj}$, гладкого сшивания y и f_{nlj} в точке R_c , гладкости y , отсутствия узлов у y , гладкости построенных для $\tilde{\varphi}_{nlj}$ потенциалов. Точка сшивания R_c выбирается вблизи такого экстремума радиальной части большой компоненты спинора, чтобы соответствующий ему псевдоспинор имел определенное ранее число узлов. Выбор γ — степени r поведения псевдоспиноров вблизи ядра — имеет принципиальное значение для молекулярных расчетов с ОРЭПО, т.к. позволяет “смоделировать” принцип Паули для участвующих в расчете электронов по отношению к тем состояниям, которые исключены из расчета.

3. Численные потенциалы U_{nlj} строятся для валентных и внешних остовных псевдоспиноров путем обращения уравнения ХФ нерелятивистского типа (но содержащего зависящий от j потенциал) в спинорном представлении (в схеме jj -связи) для “псевдоатома”, из которого удалены все внутренние остовные электроны (см. рис. 2):

$$U_{nlj}(r) = \frac{\left[\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{2r^2} - \tilde{J}(r) + \tilde{K}(r) + \varepsilon_{nlj} \right] \tilde{\varphi}_{nlj}(r) + \sum_{n' \neq n} \varepsilon_{n'nlj} \tilde{\varphi}_{n'lj}(r)}{\tilde{\varphi}_{nlj}(r)}, \quad (2)$$

где $\varepsilon_{n'nlj}$ — недиагональные множители Лагранжа, а \tilde{J} и \tilde{K} — операторы кулоновского и обменного взаимодействий, вычисленные с псевдоспинорами. В случае псевдоспинора с узлом потенциал получается сингулярным, т.к. нули числителя и знаменателя в формуле (2), как правило, не совпадают. В работе предложено сглаживать сингулярности в потенциале путем его интерполяции в области узла псевдоспинора. Тестовые атомные расчеты показали, что погрешность, вносимая этой интерполяцией в расчет с ОРЭПО, пренебрежимо мала по сравнению с погрешностью ОРЭПО, обусловленной сглаживанием спиноров и приближенным описанием взаимодействия валентных и внешних остовных электронов с исключенными внутренними остовными электронами.

Используя свойства компонент ОРЭПО, оператор ОРЭПО записывается в эрмитовой форме:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{U} &= U_{vLJ}(r) + \sum_{l=0}^L \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} [U_{vlj}(r) - U_{vLJ}(r)] \mathbf{P}_{lj} \\
 &+ \sum_c \sum_{l=0}^L \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} \left\{ [U_{clj}(r) - U_{vlj}(r)] \mathbf{P}_{clj} + \mathbf{P}_{clj} [U_{clj}(r) - U_{vlj}(r)] \right\} \\
 &- \sum_{c,c'} \sum_{l=0}^L \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} \mathbf{P}_{clj} \left[\frac{U_{clj}(r) + U_{c'lj}(r)}{2} - U_{vlj}(r) \right] \mathbf{P}_{c'lj}, \quad (3)
 \end{aligned}$$

$$\mathbf{P}_{lj} = \sum_{m_j=-j}^j |ljm_j\rangle \langle ljm_j|, \quad \mathbf{P}_{clj} = \sum_{m_j=-j}^j |cljm_j\rangle \langle cljm_j|,$$

где $|ljm_j\rangle \langle ljm_j|$ — проектор на двухкомпонентные спин-угловые функции χ_{ljm_j} , $|cljm_j\rangle \langle cljm_j|$ — проектор на внешние остовные псевдоспиноры $\tilde{\varphi}_{clj} \chi_{ljm_j}$ и $J = L + 1/2$.

Форма записи оператора ОРЭПО (3) анализируется в третьем разделе, она применяется в расчетах (как правило — атомных), проводимых в спинорном представлении. В этом же разделе приводятся результаты сравнительных (О)РЭПО и полноэлектронных расчетов атомов ртути и свинца, выполненных при учете корреляций методами РСК и ТВ2/КВ.

В четвертом разделе приводится оператор ОРЭПО в спин-орбитальном представлении, которое используется нами во всех молекулярных расчетах. В конце раздела обсуждаются результаты ОРЭПО расчетов атома ртути и молекулы HgH, выполненных на базисе спин-орбиталей методом РСК (см. таблицу 1). Во всех представленных в главе расчетах достигнута заметно более высокая точность, чем в аналогичных расчетах других групп.

В третьей главе изложена теория метода ОРЭПО с сепарабельной поправкой.

Первый раздел посвящен сравнению гамильтонианов в приближениях замороженного остова и эффективного потенциала (см. также [22]). Показано, что в случае ОРЭПО с сепарабельной поправкой одноэлек-

тронные энергии в обоих гамильтонианах могут совпадать с очень высокой точностью, и ошибки приближения ОРЭПО сводятся к ошибкам воспроизведения двухэлектронных интегралов за счет сглаживания спиноров (орбиталей) в остовах тяжелых элементов. Показано, что последние определяются, в первую очередь, радиусами сглаживания спиноров и, соответственно, числом явно включенных в расчет остовных электронов. Далее в рамках теории возмущений анализируется уровень ошибок, вносимых при учете электронных корреляций и релаксации внешних остовных оболочек. Показано, что ошибки приближения ОРЭПО малы при рассмотрении каких-либо возбуждений в валентной области и становятся достаточно заметными только при рассмотрении переходов с возбуждением внешних остовных электронов (наиболее эффективные способы устранения последних рассматриваются в следующей главе).

Во втором разделе на примере расчета атома таллия обсуждается процедура ‘замораживания’ внешних остовных оболочек (псевдоспиноров), предложенная нами в работе [22], которую, в частности, можно также рассматривать как объединение радиально-локального варианта РЭПО и псевдопотенциала Фудзинаги. Ранее эти варианты метода псевдопотенциала конкурировали между собой, нами же показано, что они могут использоваться вместе с очень высокой эффективностью. Важно отметить, что ВО псевдоспиноры могут быть заморожены в расчетах на *спин-орбитальном* базисе, причем все одноэлектронные и двухэлектронные интегралы с индексами замораживаемых спиноров полностью исключаются из расчета уже на стадии вычисления матричных элементов эффективного гамильтониана, как это и реализовано нами в пакете программ ‘MOLGEP’ [23]. При этом число двухэлектронных интегралов очень существенно сокращается по сравнению с тем случаем, когда используется базис спинорного типа. Более того, техника замораживания может быть использована в двухшаговых расчетах, в которых на первой стадии (без учета спин-орбитального взаимодействия) находятся низколежащие решения $\Lambda-S$ -типа, а на второй стадии расчета диагонализуется гамильтониан с учетом спин-орбитального взаимодействия, но уже на небольшом числе ранее полученных $\Lambda-S$ -решений.

В конце раздела рассматривается расчет спектроскопических свойств

молекулы ТН, выполненный на спин-орбитальном базисе с использованием техники замораживания остовных псевдоспинов.

В третьем разделе анализируются вклады, вносимые в энергию тяжелого атома или молекулы с тяжелыми атомами за счет брейтовского взаимодействия между электронами, принадлежащими различным оболочкам. Показано, что это взаимодействие может быть непосредственно учтено, если при генерации валентных биспинов решаются уравнения ДХФ с учетом брейтовского взаимодействия, а в процедуре инверсии уравнений ХФ при вычислении компонент эффективного потенциала используется обычное межэлектронное кулоновское взаимодействие, а не взаимодействие Кулона-Брейта. После чего, естественно, в РЭПО расчетах следует учитывать только кулоновское межэлектронное взаимодействие, что позволит в несколько раз сократить число (и время расчета) двухэлектронных интегралов по сравнению с случаем, когда релятивистское межэлектронное взаимодействие рассматривается явным образом. Эффективность данной процедуры подтверждается сравнительными расчетами атома экаталлия (E113) (см. таблицу 2), представленными в диссертации.

В четвертом разделе рассматривается учет остовно-валентных корреляций посредством приближения ОРЭПО на примере расчета атома ртути. Показано, что использование “корреляционного” ОРЭПО может привести к заметному улучшению эффективности расчетов (т.е. к увеличению точности при тех же вычислительных затратах), однако требуется дальнейшее развитие теории этого направления.

Четвертая глава посвящена развитию “самосогласованных” (СС) вариантов РЭПО и ОРЭПО. Вначале рассматриваются особенности электронной структуры d и f элементов (переходных металлов, лантанидов и актинидов), связанные с тем, что внешние ns , np оболочки и открытые $(n-2)f$, $(n-1)d$ оболочки этих элементов имеют близкие и небольшие одноэлектронные энергии, что существенно затрудняет построение оптимальных для этих атомов вариантов РЭПО. Нами предложено добавить новые, “самосогласованные” члены к оператору РЭПО, которые учитывали бы изменение компонент эффективного потенциала при изменении чисел заполнения внешних оболочек d (для переходных металлов) или d, f (для лантанидов и актинидов).

В первом разделе описываются основные этапы построения самосогласованного РЭПО:

1. Выполняются полноэлектронные ДХФ расчеты двух моделируемых состояний данного атома, различающихся числами заполнения внешней оболочки d или f . В дальнейшем эти числа заполнения обозначаются как N_1 и N_2 .
2. РЭПО \mathbf{U}^{N_1} и \mathbf{U}^{N_2} строятся для этих моделируемых состояний. Оператор радиально-локального РЭПО имеет вид

$$\mathbf{U}^N = E_{core}^N + U_{LJ}^N(r) + \sum_{l=0}^L \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} [U_{lj}^N(r) - U_{LJ}^N(r)] \mathbf{P}_{lj}, \quad (4)$$

где E_{core}^N — поправка к основной энергии (см. ниже) и U_{lj}^N — радиальные компоненты РЭПО, полученные при числе заполнения внешней оболочки d или f , равном N .

3. Оператор самосогласованного РЭПО записывается в виде

$$\mathbf{U}^{sfc} = \frac{\mathbf{U}^{N_1} + \mathbf{U}^{N_2}}{2} + \frac{\mathbf{U}^{N_1} - \mathbf{U}^{N_2}}{N_1 - N_2} \left(N - \frac{N_1 + N_2}{2} \right), \quad (5)$$

где $N = \langle \tilde{\Psi} | \mathbf{N} | \tilde{\Psi} \rangle$, а \mathbf{N} — оператор числа заполнения рассматриваемой d, f -оболочки, который в представлении вторичного квантования записывается как

$$\mathbf{N} = \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} \sum_{m_j=-j}^j \tilde{\mathbf{a}}_{n_{omc}l_{omc}jm_j}^\dagger \tilde{\mathbf{a}}_{n_{omc}l_{omc}jm_j}, \quad (6)$$

$\tilde{\mathbf{a}}_{n_{omc}l_{omc}jm_j}^\dagger$ ($\tilde{\mathbf{a}}_{n_{omc}l_{omc}jm_j}$) — оператор рождения (уничтожения) электрона в псевдосостоянии $|n_{omc}l_{omc}jm_j\rangle$, соответствующем исходному атомному одноэлектронному состоянию $|n_{omc}l_{omc}jm_j\rangle$ (n_{omc} и l_{omc} — главное и орбитальное квантовые числа рассматриваемой d, f -оболочки).

Первое слагаемое в формуле (5) представляет собой усредненную по числам заполнения N часть оператора самосогласованного РЭПО, а

второе слагаемое является его дифференциальной частью, которая описывает изменение компонент эффективного потенциала при изменении числа заполнения N . Усредненная часть оператора (5) может применяться вместо обычного оператора РЭПО, в то время как добавление дифференциальной части, строго говоря, приводит к многоэлектронным матричным элементам. Однако, в реальных расчетах оператор (5) может быть вычислен как самосогласованный одноэлектронный оператор, потому что среднее значение оператора \mathbf{N} с пробной волновой функцией может быть определено (и затем использовано в формуле (5)) на каждой итерации процедуры расчета (ССП, МКССП, РСК и т.п.) без существенного увеличения вычислительных затрат.

Во втором разделе теоретически показано, что E_{core}^N в ур. (4) имеет квадратичную зависимость по N из-за двух основных источников ошибок, вносимых приближением (О)РЭПО при возбуждении внешних d, f -электронов. Эти ошибки обусловлены двухэлектронными вкладками в энергии низколежащих состояний за счет: (а) неучета релаксации исключаемых остовных спинов; (б) замены внешних d, f -спинов безузловыми псевдоспинами (что приводит к погрешности в описании межэлектронного взаимодействия во внешней остовой области).

В результате, к оператору (5) нами была добавлена квадратичная самосогласованная (КСС) поправка:

$$B \left(N - \frac{N_1 + N_2}{2} \right)^2. \quad (7)$$

В работе [24] были построены самосогласованные РЭПО для атомов Cu, Ag и Au, а в работе [22] — для Ag и U. Энергии перехода вместе с абсолютными погрешностями их воспроизведения, полученные в расчете серебра с различными вариантами РЭПО, приведены в таблицах диссертации и более подробно — в работе [22]. Показано, что добавление квадратичной поправки приводит к значительному увеличению точности (до порядка величины и более) по сравнению с исходным СС РЭПО для переходов с изменением числа заполнения N .

В третьем разделе рассматривается включение СС поправки (5) в оператор ОРЭПО. Как видно из таблицы 3 для атома урана, при добавлении (линейной) СС поправки к ОРЭПО точность воспроизведения

энергий для переходов без изменения N увеличивается от двух до восьми раз, а в переходах с изменением N — в 1.5–3 раза. Включение же КСС поправки (7) приводит к увеличению точности воспроизведения энергий перехода до 20 раз в переходах с изменением N . Таким образом, построенный 24 электронный КСС ОРЭПО уже позволяет выполнять расчеты соединений урана с требуемой точностью. Важно отметить, что КСС ОРЭПО дает заметно более высокую точность, чем приближение замороженного остова с тем же пространством явно включенных в расчет электронов. Это обстоятельство является хорошим подтверждением теории метода КСС ОРЭПО, представленной в предыдущем разделе.

В заключительном (четвертом) разделе предлагается двухэлектронная поправка ОРЭПО “на расщепление в термы” [22], учет которой позволяет уменьшить основные ошибки для переходов между термами какой-либо конфигурации d, f -электронов приблизительно в 10 раз, уменьшая таким образом их до уровня ошибок воспроизведения посредством КСС ОРЭПО энергий перехода между состояниями, усредненными по различным d, f -конфигурациям, что показано в расчетах Ag и U.

В пятой главе описаны методы невариационного и вариационного восстановления электронной структуры в остовах тяжелых элементов после ОРЭПО расчета молекулы, а также представлены расчеты постоянных сверхтонкой структуры и эффектов несохранения четности и временной инвариантности в двухатомных молекулах.

В первом разделе изложен метод невариационного одноцентрового восстановления (НОЦВ) четырехкомпонентных спиноров [25], который состоит из следующих этапов:

- Генерация эквивалентных базисов одноцентровых четырехкомпонентных спиноров

$$\begin{pmatrix} f_{nlj}(r)\chi_{ljm} \\ g_{nlj}(r)\chi_{2j-l,jm} \end{pmatrix} \quad (8)$$

и двухкомпонентных псевдоспиноров $\tilde{f}_{nlj}(r)\chi_{ljm}$ с помощью конечноразностных расчетов одинаковых конфигураций рассматриваемого атома и его ионов методами Дирака-Хартри-Фока(-Брейта) и ОРЭПО/ССП.

- Затем молекулярные *псевдоорбитали* (либо, в общем случае, псевдоспиноры) переразлагаются по сгенерированному на первом этапе одноцентровому двухкомпонентному *псевдоспинорному* базису:

$$\tilde{\phi}_i(\mathbf{x}) \approx \sum_{l=0}^{L_{max}} \sum_{j=|l-1/2|}^{|l+1/2|} \sum_{n,m} c_{nljm}^i \tilde{f}_{nlj}(r) \chi_{ljm}, \quad (9)$$

где индекс \mathbf{x} пробегает по пространственным и спиновым переменным, а $r \leq R_c^{\text{rest}}$, $R_c^{\text{rest}} \geq R_c$.

- Наконец, атомные двухкомпонентные псевдоспиноры замещаются в разложении ПМО ЛКАС эквивалентными четырехкомпонентными спинорами, а коэффициенты разложения из ур. (9) остаются теми же:

$$\phi_i(\mathbf{x}) \approx \sum_{l=0}^{L_{max}} \sum_{j=|l-1/2|}^{|l+1/2|} \sum_{n,m} c_{nljm}^i \begin{pmatrix} f_{nlj}(r) \chi_{ljm} \\ g_{nlj}(r) \chi_{l'jm} \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Молекулярные четырехкомпонентные спиноры, построенные таким образом, автоматически ортогональны к ИО спинорам тяжелого атома, поскольку атомные базисные биспиноры в ур. (9) генерируются с использованием приближения замороженного остова для ИО электронов.

Второй раздел главы посвящен построению теории вариационного вычисления молекулярных спиноров (орбиталей) внутри ограниченной сферической поверхностью остовной области какого-либо атома в молекуле [26, 27]. Правильное поведение молекулярных спиноров в остовной области тяжелых атомов может быть получено в рамках вариационной процедуры, если молекулярные спиноры вычислены с достаточной точностью в валентной области молекулы после ее расчета методом эффективного потенциала. Это условие выполняется с очень хорошей точностью, когда в молекулярный расчет с ОРЭПО явно включены ВО спиноры.

На этапе вариационного восстановления внешние части спиноров “замораживаются” в валентной области после ОРЭПО расчета молекулы, а наиболее удобным разложением как для варьируемых спиноров,

так и для “внешних” по отношению к остоной области рассматриваемой молекулы эффективных взаимодействий (от замороженных частей молекулы и внешних полей) является одноцентровое разложение по сферическим гармоникам с численными радиальными функциями. При этом фиксируются граничные условия для молекулярных псевдоспиноров и их производных на сфере, а также скалярные произведения молекулярных псевдоспиноров внутри сферы. Далее, если в функционале энергии мы будем варьировать коэффициенты разложения истинных молекулярных спиноров по базису одноцентровых функций, то получим систему уравнений для этих коэффициентов, которую можно решать итерациями. В рамках данного приближения можно выполнять расчет матричных элементов любых операторов, учесть конечный размер ядра и квантово-электродинамические эффекты.

Заключительный раздел посвящен главным образом расчету P,T-нечетных эффектов в TlF [9], а также постоянных сверхтонкой структуры, A_{\parallel} и A_{\perp} , и коэффициента усиления ЭДМ электрона d_e в молекулах YbF [10, 12] и BaF [11] (см. таблицу 4, где $\frac{1}{2}W_d$ — эффективное электрическое поле, действующее на неспаренный электрон со спином \vec{s} вдоль оси молекулы \vec{n} , так что P,T-нечетное взаимодействие имеет вид $d_e W_d(\vec{s} \cdot \vec{n})$). Соответствующие эксперименты на TlF уже завершены, а на YbF сейчас выполняется эксперимент по поиску ЭДМ электрона в Сассекском университете в коллаборации с ПИЯФ.

Учет электронной корреляции для молекул YbF [12] и BaF выполнялся методом эффективных операторов (ЭО) на основе объединенного метода ТВ2/KB, а для TlF — в рамках метода РСК (корреляционные методы описаны в первой главе). В этих расчетах достигнута на сегодняшний день точность расчета P,T-нечетных эффектов для молекул с тяжелыми атомами.

В приложении представлен список сокращений, используемых в настоящей диссертационной работе.

В заключении приведены основные результаты, полученные в работе:

1. Предложен метод обобщенного релятивистского эффективного потенциала остова. В отличие от всех других вариантов РЭПО, в новом методе используется идея разделения физического простран-

ства тяжелого атома на три области: внутреннюю остовную, внешнюю остовную и валентную, которые по-разному описываются в эффективном гамильтониане атома с ОРЭПО. Этот метод позволяет регулярным образом повышать точность расчета электронной структуры и свойств молекул с тяжелыми атомами.

2. Показано, что гладкие компоненты эффективных потенциалов могут быть построены в процедуре инверсии уравнений Хартри-Фока не только для безузловых, но и для узловых псевдоспиноров. Это означает, что внешние остовные (безузловые) псевдоспиноры вместе с валентными (узловыми) псевдоспинорами могут одновременно использоваться при генерации потенциалов для них.
3. Показано как теоретически, так и в многочисленных расчетах, что разность между валентными и внешними остовными компонентами потенциалов с одинаковыми угловыми (l) и полными (j) одноэлектронными моментами должна быть учтена для того, чтобы расчет с РЭПО был прецизионным (для энергий перехода, диссоциации и т.п. — на уровне точности $200\div 400$ см⁻¹).
4. Предложен оператор ОРЭПО с “сепарабельной поправкой”, в котором к стандартному радиально-локальному оператору РЭПО добавлены нелокальные члены с проекторами на внешние остовные псевдоспиноры, учитывающие разность между компонентами потенциалов для внешних остовных и валентных оболочек с одинаковыми (lj). Показано, что точность ОРЭПО с “сепарабельной поправкой” уже на порядок выше точности всех других известных вариантов РЭПО, если только самые внешние остовные оболочки включены в расчет явным образом при отсутствии возбуждений из них в ведущих конфигурациях.
5. Для прецизионного расчета соединений d, f -элементов (переходных металлов, лантанидов и актинидов) с минимальными вычислительными затратами предложены “самосогласованные” варианты РЭПО и ОРЭПО, в которых к исходным эффективным гамильтонианам добавлены члены, зависящие от чисел заполнения внешних d, f -оболочек, пространственно локализованных в осто-

ве и описываемых безузловыми псевдоспинорами. Эти члены в первую очередь учитывают релаксацию исключаемых из расчета и замораживаемых остовных состояний и корректируют взаимодействие d, f -электронов между собой и с более глубоко лежащими оболочками при возбуждении d, f -электронов.

6. Предложена ОРЭПО поправка “на расщепление в термы” — для точного воспроизведения взаимодействий между самими d, f -электронами, когда эти оболочки описываются безузловыми псевдоспинорами.
7. В расчетах атомов серебра и урана показано, что эти поправки позволяют на 1–2 порядка поднять точность расчета группы низколежащих состояний систем, содержащих d, f -элементы, по сравнению с известными вариантами РЭПО подчас при меньшем пространстве явно учитываемых электронов и, соответственно, при меньших требованиях к вычислительным ресурсам.
8. Показано, что нелокальный потенциал Фудзинаги может быть эффективно использован в комбинации с ОРЭПО или радиально-локальными РЭПО для “замораживания” наиболее глубоко лежащих из внешних остовных псевдоспиноров, в то время как последующий РЭПО расчет может быть выполнен в приближении МО ЛКАО на базисе атомных псевдо-спин-орбиталей. Тем самым, в частности, снимается противостояние потенциала Фудзинаги и радиально-локальных вариантов РЭПО в эффективности описания взаимодействий с остовными электронами, исключенными из явного рассмотрения.
9. Построена теория методов согласованного по форме РЭПО, обобщенного РЭПО и самосогласованных вариантов РЭПО и ОРЭПО, позволяющая контролировать и прогнозировать точность сгенерированных (О)РЭПО. Показано, что в отличие от радиально-локальных вариантов РЭПО, в случае ОРЭПО точность определяется сглаживанием внешних остовных псевдоспиноров. В результате, проблема построения ОРЭПО, обеспечивающих некоторую

заданную точность, сводится к задаче атомного типа, в которой основным параметром является радиус сглаживания спинов.

10. Разработан пакет программ “MOLGEP” для расчета молекулярных матричных элементов с ОРЭПО, этот пакет объединен с известными пакетами программ для корреляционных расчетов молекул. Он использовался во всех ОРЭПО расчетах молекул с тяжелыми атомами. В расчетах спектроскопических свойств молекул методом ОРЭПО достигнут значительно более высокий уровень точности, чем другими известными вариантами РЭПО.
11. Предложена “невариационная” техника одноцентрового восстановления и более прецизионный “вариационный” метод восстановления электронной структуры в остовах тяжелых атомов в молекуле после (О)РЭПО расчета данной молекулы. Восстановление осуществляется на базисе численных четырехкомпонентных спинов, оно необходимо для вычисления свойств, которые либо описываются сингулярными вблизи ядер операторами, либо имеют существенный вклад в атомных остовах.
12. Двухшаговым методом (сначала — ОРЭПО расчет молекулы, а затем невариационное восстановление электронной структуры в остовах тяжелых атомов) выполнены как первые надежные неэмпирические расчеты эффектов несохранения пространственной четности и временной инвариантности, а также постоянных сверхтонкой структуры в молекулах с тяжелыми атомами (PbF, HgF и YbF), так и наиболее прецизионные на сегодняшний день расчеты P,T-нечетных эффектов в молекулах BaF, YbF и TlF. Анализ результатов позволяет сделать вывод о том, что значения для P,T-нечетных свойств получены в исследованных молекулах с достаточной точностью для того, чтобы получить достоверную информацию об ЭДМ электрона, шиффовском моменте ядра ^{205}Tl и других фундаментальных величинах из уже завершенных, идущих сейчас и запланированных в ближайшем будущем молекулярных экспериментов.

Все перечисленные выше результаты получены либо самим соискателем, либо при его определяющем участии.

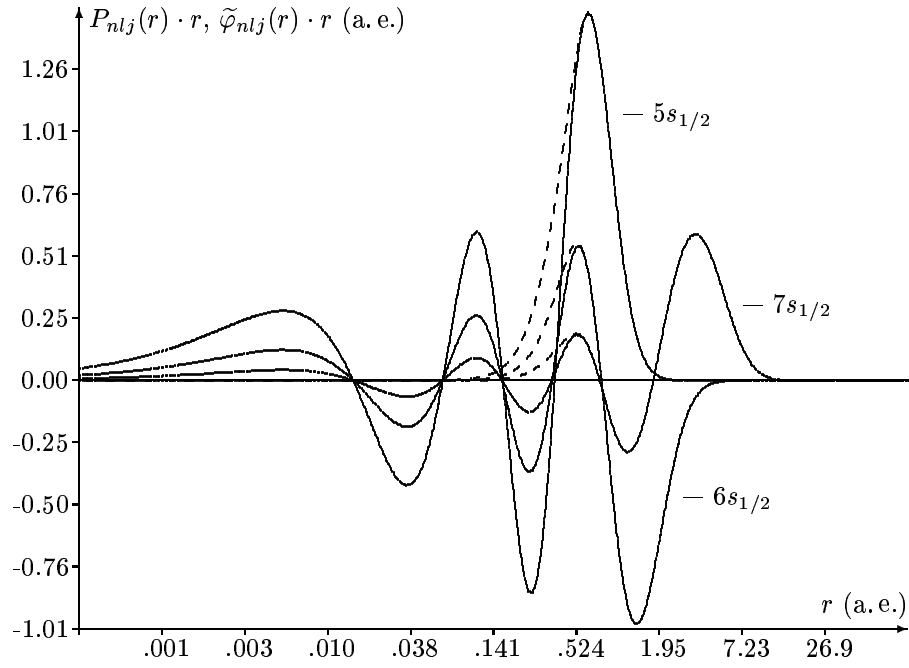


Рис. 1: Радиальные части больших компонент спиноров $5s_{1/2}$, $6s_{1/2}$, $7s_{1/2}$ (непрерывные линии) и псевдоспиноров (пунктирные линии) атома урана для моделируемого состояния $5f^3 6d^1 7s^{0.5} 7p^{0.5}$.

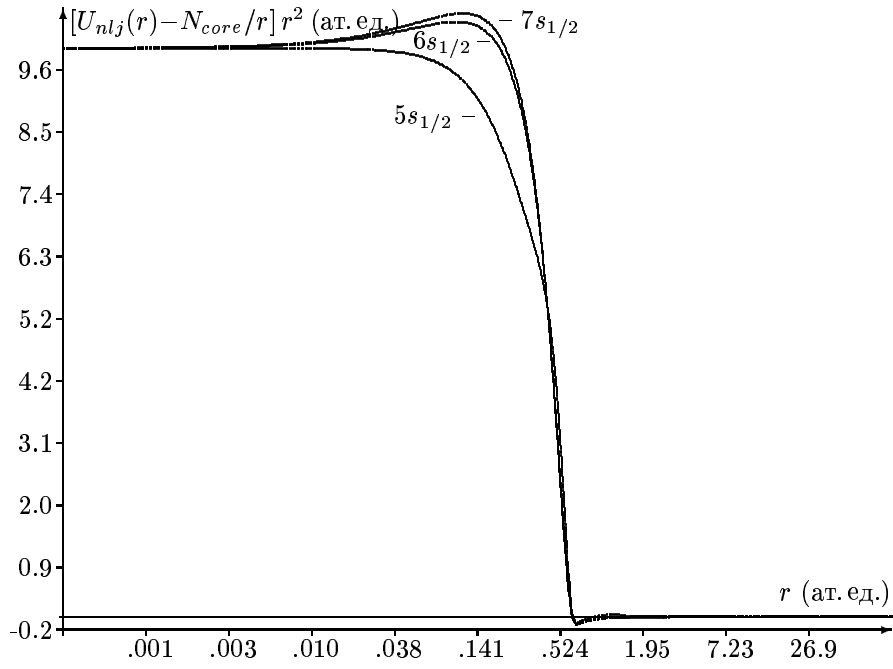


Рис. 2: Потенциалы для псевдоспиноров $5s_{1/2}$, $6s_{1/2}$, $7s_{1/2}$ атома урана (для 32-эл. ОРЭПО с моделируемым состоянием $5f^36d^17s^{0.5}7p^{0.5}$).

Таблица 1: Спектроскопические постоянные для основного состояния молекулы HgH. Погрешность, обусловленная наложением базисных наборов, учтена в ОРЭПО/РСК результатах для $6s^2$ состояния Hg. R_e в Å, D_e в эВ, Y_{02} в 10^{-6} см $^{-1}$, остальные величины в см $^{-1}$.

	R_e	w_e	D_e	B_e	$w_e x_e$	α_e	$-Y_{02}$
HgH ($\sigma^2\sigma^1$) $^2\Sigma_{1/2}^+$							
<u>Эксперимент</u>							
Хьюбер, 1979 [28]	[1.766] ¹	[1203] ¹	0.46	[5.39] ¹			[395] ¹
Дюфайярд, 1988 [29]	1.741	1385	0.46	5.55	75	0.271	
Герцберг, 1950 [30]	1.740	1387	0.46	5.55	83	0.312	344
Ствалли, 1975 [31]	1.735	1421	0.46	5.59	121	0.404	346
<u>Наши расчеты</u>							
<u>ОРЭПО/РСК-</u>							
ОД-1	1.702	1597	0.34	5.80	56	0.259	310
ОД(3-эл.-Т)-1	1.714	1528	0.40	5.72	65	0.287	326
ОД(13-эл.-Т)-1	1.730	1424	0.41	5.62	81	0.343	358
ОД-2	1.730	1419	0.32	5.61	85	0.349	361
ОД(3-эл.-Т)-2	1.733	1386	0.37	5.60	92	0.374	376
ОД(13-эл.-Т)-2	1.738	1362	0.41	5.56	93	0.380	382
<u>Другие расчеты</u>							
РЭПО/МСД-КВ ²	1.777	1309	0.32				
РР/АСРФ+SO ³	1.722	1414	0.44				

¹Приводятся данные, относящиеся к нулевому колебательному уровню.

²Результаты из работы Алексева *и др.* (1996) [32].

³АСРФ+SO: “averaged coupled pair functional with spin-orbit”, см. также оригинальную статью Хауссерманна *и др.* (1993 [33], где приведены результаты, полученные с использованием и других методов.

Таблица 2: Энергии перехода между ДХФГ¹ состояниями атома экаталлия (Е113) и ошибки их воспроизведения в расчетах с 21 электронными ОРЭПО и РЭПО Нэша и др. Все величины в см⁻¹.

Конфигурация	113-эл.	Вклад	ОРЭ-	РЭПО
	ДХФГ ¹	Гаунта	ПО ²	Нэша ³
	Энерг.	ДХФГ	Абсолютная	
	перех.	- ДХФ	ошибка	
$6d_{3/2}^4 6d_{5/2}^6 7s_{1/2}^2 7p_{1/2}^1 (J=1/2) \rightarrow$				
$6d_{3/2}^4 6d_{5/2}^6 7s_{1/2}^2 7p_{3/2}^1 (J=3/2)$	25098	347	-23	282
$6d_{3/2}^4 6d_{5/2}^6 7s_{1/2}^2 8s_{1/2}^1 (J=1/2)$	34962	374	0	-186
$6d_{3/2}^4 6d_{5/2}^6 7s_{1/2}^2 6f^1$ (нерел.уср.)	50316	395	6	148
$6d_{3/2}^4 6d_{5/2}^6 7s_{1/2}^2 7d^1$ (нерел.уср.)	45215	395	6	161
$6d_{3/2}^4 6d_{5/2}^6 7s_{1/2}^2 (J=0)$	57180	395	6	148
$6d_{3/2}^4 6d_{5/2}^6 7s_{1/2}^2 7p_{1/2}^2 (J=1/2)$	61499	-60	32	4830
$6d_{3/2}^4 6d_{5/2}^6 7s_{1/2}^2 7p_{3/2}^2$ (рел.уср.)	112666	624	-9	5729
$6d_{3/2}^4 6d_{5/2}^6 7s_{1/2}^2 7p_{1/2}^1$ (рел.уср.)	115740	268	-2	5161
$6d_{3/2}^4 6d_{5/2}^6 7s_{1/2}^2 7p_{3/2}^1$ (рел.уср.)	149526	678	-10	5811
$6d_{3/2}^4 6d_{5/2}^6 7s_{1/2}^2 (J=1/2)$	234385	796	-4	6151
$6d_{3/2}^4 6d_{5/2}^5 7s_{1/2}^2 7p_{1/2}^2 (J=5/2)$	47410	-778	403	-2389
$6d_{3/2}^4 6d_{5/2}^5 7s_{1/2}^2 7p_{3/2}^2$ (рел.уср.)	110435	-6	306	-1556
$6d_{3/2}^3 6d_{5/2}^6 7s_{1/2}^2 7p_{1/2}^2 (J=3/2)$	78862	-416	375	-2272
$6d_{3/2}^3 6d_{5/2}^6 7s_{1/2}^2 7p_{3/2}^2$ (рел.уср.)	137083	306	473	-1436
$6d_{3/2}^4 6d_{5/2}^5 7s_{1/2}^2 7p_{1/2}^1$ (рел.уср.)	110139	-407	380	-2317
$6d_{3/2}^4 6d_{5/2}^5 7s_{1/2}^2 7p_{3/2}^1$ (рел.уср.)	150116	45	338	-1679
$6d_{3/2}^3 6d_{5/2}^6 7s_{1/2}^2 7p_{1/2}^1$ (рел.уср.)	139841	-65	439	-2184
$6d_{3/2}^3 6d_{5/2}^6 7s_{1/2}^2 7p_{3/2}^1$ (рел.уср.)	177157	361	506	-1541
$6d_{3/2}^4 6d_{5/2}^5 7s_{1/2}^2 (J=5/2)$	239509	158	408	-1603
$6d_{3/2}^3 6d_{5/2}^6 7s_{1/2}^2 (J=3/2)$	267208	481	579	-1431

¹113-электронный расчет методом ДХФ с учетом магнитной части брейтовского взаимодействия (Гаунта) и моделью ядра Ферми для $A=297$.

²ОРЭПО сгенерирован на основе ДХФГ расчета.

³РЭПО из работы [34] сгенерирован на основе ДХФ расчета.

Таблица 3: Воспроизведение ДХФ энергий перехода между состояниями атома урана (усредненные по нерелятивистским конфигурациям) в одноконфигурационных расчетах с различными РЭПО (в см⁻¹).

	РЭПО		ПП	Квадр.		Заморож.	
	ДХФ	Эрмлер	Кюхли	СС	СС	остов	
Число эл-ов	92	14	32	24	24	24	24
Конфигур.	ΔE	А б с о л ю т н а я о ш и б к а					
$5f^37s^26d^1 \rightarrow$							
$5f^37s^27p^1$	7383	387	-498	-35	-33	2	14
$5f^37s^2$	36159	332	130	4	6	3	16
$5f^37s^16d^2$	13299	-192	-154	-3	-5	-1	-16
$5f^37s^16d^17p^1$	17289	144	-621	-31	-31	-1	-5
$5f^37s^26d^1 \rightarrow$							
$5f^47s^2$	16483	176	788	-723	0	54	187
$5f^47s^2 \rightarrow$							
$5f^47s^16d^1$	15132	-738	-87	11	-11	-16	-35
$5f^47s^17p^1$	15016	90	-443	-37	-26	-1	-2
$5f^46d^2$	34022	-1287	-153	28	-13	-26	-62
$5f^46d^17p^1$	32341	-794	-457	-11	-23	-17	-39
$5f^37s^26d^1 \rightarrow$							
$5f^27s^26d^2$	3774	3096	-748	-17	-17	90	-96
$5f^27s^26d^2 \rightarrow$							
$5f^27s^26d^17p^1$	12646	-441	-626	-16	-15	-5	0
$5f^27s^16d^3$	10697	608	-240	-10	-10	13	1
$5f^27s^16d^27p^1$	19319	390	-826	-26	-26	6	0
$5f^37s^26d^1 \rightarrow$							
$5f^17s^26d^3$	29597	11666	-1526	-896	-104	466	48
$5f^17s^26d^3 \rightarrow$							
$5f^17s^26d^27p^1$	18141	-1367	-778	46	49	-2	-2
$5f^17s^16d^4$	7584	1655	-331	-39	-40	22	14
$5f^17s^16d^37p^1$	21154	779	-1055	-11	-11	16	10
$5f^37s^26d^1 \rightarrow$							
$5f^5$	100840	430	1453	-1860	22	105	291

Таблица 4: Параметры спин-вращательного гамильтониана для молекул ^{137}BaF и ^{171}YbF ; $A = (A_{\parallel} + 2A_{\perp})/3$ (изотропная) и $A_d = (A_{\parallel} - A_{\perp})/3$ (дипольная) — постоянные сверхтонкой структуры.

	A (МГц)	A_d (МГц)	W_d ($10^{25} \frac{\Gamma_{\Pi}}{e \text{ см}}$)
Молекула ^{137}BaF			
Экспер. [37] ¹	2326	25	
Полуэмфир. [38]			−0.41
Экспер. [39] ²	2418	17	
Полуэмфир. [38]			−0.35
ОРЭПО/ССП/НОЦВ [11]	1457	11	−0.230
ОРЭПО/ОАПССП/НОЦВ [11]	1466	11	−0.224
ОРЭПО/ССП/НОЦВ/ЭО [11]	2212	26	−0.375
ОРЭПО/ОАПССП/НОЦВ/ЭО [11]	2224	24	−0.364
Молекула ^{171}YbF			
Экспер. [40]	7617	102	
Полуэмфир. [41]			−1.5
Полуэмфир. [11] (с $4f$ -поправкой)			−1.26
ОРЭПО/ССП/НОЦВ [10]	4932	59	−0.91
ОРЭПО/ОАПССП/НОЦВ [10]	4854	60	−0.91
Огран. ДХФ (Квайни и др., 1998) [42]	5918	35	−0.31
Огран. ДХФ + поляриз. остова	7865	60	−0.60
Огран. ДХФ с масштабированием			−0.62
Неогр. ДХФ (Парпия, 1998) [43]			
(неспаренный вал. электрон)			−0.962
Неогр. ДХФ [43]			−1.203
ОРЭПО/ОАПССП/НОЦВ/ЭО [12]			
(с $4f$ -поправкой)	7842	79	−1.206
ОРЭПО/ОАПССП/НОЦВ/ЭО [12]	7839	94	−1.206

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Kozlov M.G., Fomichev V.I., Dmitriev Y.Y., Labzovsky L.N., Titov A.V. Calculation of the P- and T-odd spin-rotational Hamiltonian of the PbF molecule. *J. Phys. B*, 1987. **20**, N 19, 4939–4948. [Preprint LNPI 1228 (Leningrad, 1986)].
2. Titov A.V., Mitrushenkov A.O., Tupitsyn I.I. Effective core potential for pseudo-orbitals with nodes. *Chem. Phys. Lett.*, 1991. **185**, N 3,4, 330–334. [Preprint LNPI 1689 (Leningrad, 1991)].
3. Dmitriev Y.Y., Khait Y.G., Kozlov M.G., Labzovsky L.N., Mitrushenkov A.O., Shtoff A.V., Titov A.V. Calculation of the spin-rotational hamiltonian including P- and P,T-odd weak interaction terms for the HgF and PbF molecules. *Phys. Lett. A*, 1992. **167**, N 3, 280–286. [Preprint LNPI 1686 (Leningrad, 1991)].
4. Titov A.V. Matrix elements of the $U(2n)$ generators in the spin-orbit basis. *Int. J. Quantum Chem.*, 1992. **42**, N 6, 1711–1716. [Scientific Report N 1379 on 30.12.90, pp.31–40, V.N.Obraztsov Leningrad Railway Institute (Leningrad 1990)]; Preprint LNPI 1688 (Leningrad, 1991).
5. Titov A.V. Variational principle for transition matrix. *Int. J. Quantum Chem.*, 1993. **45**, N 1, 71–85. [Preprint LNPI 1703 (Leningrad, 1991)].
6. Mosyagin N.S., Titov A.V., Tulub A.V. Generalized-effective-core-potential method: Potentials for the atoms Xe, Pd and Ag. *Phys. Rev. A*, 1994. **50**, N 3, 2239–2248. [Preprint PNPI 1933 (Gatchina, 1993)].
7. Titov A.V., Mosyagin N.S. Self-consistent relativistic effective core potentials for transition metal atoms: Cu, Ag, and Au. *Structural Chem.*, 1995. **6**, N 4/5, 317–321.
8. Tupitsyn I.I., Mosyagin N.S., Titov A.V. Generalized relativistic effective core potential. I. Numerical calculations for atoms Hg through

- Bi. *J. Chem. Phys.*, 1995. **103**, N 15, 6548–6555. [Preprint PNPI 1954 (Gatchina, 1994)].
9. Titov A.V. A two-step method of calculation of the electronic structure of molecules with heavy atoms: Theoretical aspect. *Int. J. Quantum Chem.*, 1996. **57**, N 3, 453–463.
 10. Titov A.V., Mosyagin N.S., Ezhov V.F. P, T -odd spin-rotational Hamiltonian for the YbF molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 1996. **77**, N 27, 5346–5349. [Preprint PNPI 2092 (Gatchina, 1995)].
 11. Kozlov M.G., Titov A.V., Mosyagin N.S., Souchko P.V. Enhancement of the electric dipole moment of the electron in the BaF molecule. *Phys. Rev. A*, 1997. **56**, N 5, R3326–3329.
 12. Mosyagin N.S., Titov A.V., Latajka Z. Generalized relativistic effective core potential: Gaussian expansions of potentials and pseudospinors for atoms Hg through Rn. *Int. J. Quantum Chem.*, 1997. **63**, N 6, 1107–1122. [Preprint PNPI 2050 (Gatchina, 1995)].
 13. Mosyagin N.S., Kozlov M.G., Titov A.V. Electric dipole moment of the electron in the YbF molecule. *J. Phys. B*, 1998. **31**, N 19, L763–767.
 14. Mosyagin N.S., Kozlov M.G., Titov A.V. All-electron Dirac-Coulomb and RECP calculations of excitation energies for mercury with combined CI/MBPT2 method. Eprint <http://xxx.lanl.gov/abs/physics/9804013>, 1998, 14 p.
 15. Mosyagin N.S., Titov A.V. Comment on “Accurate relativistic effective potentials for the sixth-row main group elements” [*J. Chem. Phys.*, v.107, 9975 (1997)]. Eprint <http://xxx.lanl.gov/abs/physics/9808006>, 1998, 4 p.
 16. Titov A.V., Mosyagin N.S. Generalized relativistic effective core potential: Theoretical grounds. *Int. J. Quantum Chem.*, 1999. **71**, N 5, 359–401. [Preprint PNPI 2182 (Gatchina, 1997)].

17. Mosyagin N.S., Eliav E., Titov A.V., Kaldor U. Comparison of relativistic effective core potential and all-electron Dirac-Coulomb calculations of mercury transition energies by the relativistic coupled-cluster method. *J. Phys. B*, 2000. **33**, N 4, 667–676.
18. Isaev T.A., Mosyagin N.S., Kozlov M.G., Titov A.V., Eliav E., Kaldor U. Accuracy of RCC-SD and PT2/CI methods in all-electron and RECP calculations on Pb and Pb²⁺. *J. Phys. B*, 2000. **33**, N 22, 5139–5149.
19. Титов А.В., Мосягин Н.С. Обобщенный релятивистский эффективный потенциал остова: Теория и расчеты. *Ж. Физ. Химии*, 2000. **74**, Доп.2, S376–387. [На англ.].
20. Titov A.V., Mosyagin N.S. Comments on “Effective Core Potentials” M.Dolg, “Modern methods and algorithms of quantum chemistry” (Ed. by J.Grotendorst, John von Neumann institute for computing, Jülich, NIC Series, vol.1, ISBN 3-00-005618-1, pp.479–508, 2000). Eprint <http://xxx.lanl.gov/abs/physics/0008160>, 2000, 18 p.
21. Mosyagin N.S., Titov A.V., Eliav E., Kaldor U. Generalized relativistic effective core potential and relativistic coupled cluster calculation of the spectroscopic constants for the HgH molecule and its cation. *J. Chem. Phys.*, 2001. **115**, N 5, 2007–2013. [Eprint <http://xxx.lanl.gov/abs/physics/0101047>].
22. Titov A.V., Mosyagin N.S., Alekseyev A.B., Buenker R.J. GRECP/MRD-CI calculations of spin-orbit splitting in ground state of Tl and of spectroscopic properties of TlH. *Int. J. Quantum Chem.*, 2001. **81**, N 6, 409–421. [Eprint <http://xxx.lanl.gov/abs/physics/0008155>].
23. Petrov A.N., Mosyagin N.S., Isaev T.A., Titov A.V., Ezhov V.F., Eliav E., Kaldor U. Calculation of the P,T-odd effects in ²⁰⁵TlF including electron correlation. *Phys. Rev. Lett.*, 2002. **88**, N 7, 073001/1–4. [Eprint <http://xxx.lanl.gov/abs/physics/0108024>].
24. Mosyagin N.S., Titov A.V., Buenker R.J., Liebermann H.P., Alekseyev A.B. GRECP/MRD-CI calculations on the Hg atom and HgH

- molecule. *Int. J. Quantum Chem.*, 2002. **88**, N 5, 681–686. [Eprint <http://preprint.chemweb.com/physchem/0112005>].
25. Isaev T.A., Mosyagin N.S., Titov A.V., Alekseyev A.B., Buenker R.J. GRECP/5e-MRD-CI calculation of the electronic structure of PbH. *Int. J. Quantum Chem.*, 2002. **88**, N 5, 687–690. [Eprint <http://xxx.lanl.gov/abs/physics/0108021>].
26. Titov A.V., Mosyagin N.S., Isaev T.A., Petrov A.N. Accuracy and efficiency of modern methods for electronic structure calculation on heavy- and superheavy-element compounds, 2002. Eprint <http://xxx.lanl.gov/abs/physics/0209035>; accepted in *Physics of Atomic Nuclei* [Yadernaya Fizika, Russia].

Список литературы

- [1] Хриплович И.Б. *Несохранение четности в атомных явлениях* (Главн. ред. физ.-мат. лит. “Наука”, Москва, 1988). 288 с.
- [2] Kozlov M., Labzowski L. Parity violation effects in diatomics. *J. Phys. B*, 1995. **28**, N 9, 1931–1961.
- [3] Commins E.D. Electric dipole moments of leptons. *Adv. At. Mol. Opt. Phys.*, 1999. **40**, 1–55.
- [4] Cho D., Sangster K., Hinds E.A. Search for time-reversal-symmetry violation in thallium fluoride using a jet source. *Phys. Rev. A*, 1991. **44**, N 5, 2783–2799.
- [5] Hinds E.A. Testing time-reversal symmetry using molecules. *Phys. Scr.*, 1997. **T70**, 34–41.
- [6] DeMille D., Bay F., Bickman S., Kawall D., Krause, Jr. D., Maxwell S.E., Hunter L.R. Investigation of PbO as a system for measuring the electric dipole moment of the electron. *Phys. Rev. A*, 2000. **61**, 052507/1–8.

- [7] Egorov D., Weinstein J.D., Patterson D., Friedrich B., Doyle J.M. Spectroscopy of laser-ablated buffer-gas-cooled PbO at 4 K and the prospects for measuring the electric dipole moment of the electron. *Phys. Rev. A*, 2001. **63**, 030501(R)/1–4.
- [8] Regan B.C., Commins E.D., Schmidt C.J., DeMille D. New limit on the electron electric dipole moment. *Phys. Rev. Lett.*, 2002. **88**, N 7, 071805/1–4.
- [9] Petrov A.N., Mosyagin N.S., Isaev T.A., Titov A.V., Ezhov V.F., Eliav E., Kaldor U. Calculation of the P,T-odd effects in ^{205}TlF including electron correlation. *Phys. Rev. Lett.*, 2002. **88**, N 7, 073001/1–4. [Eprint <http://xxx.lanl.gov/abs/physics/0108024>].
- [10] Titov A.V., Mosyagin N.S., Ezhov V.F. P,T -odd spin-rotational Hamiltonian for the YbF molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 1996. **77**, N 27, 5346–5349. [Preprint PNPI 2092 (Gatchina, 1995)].
- [11] Kozlov M.G., Titov A.V., Mosyagin N.S., Souchko P.V. Enhancement of the electric dipole moment of the electron in the BaF molecule. *Phys. Rev. A*, 1997. **56**, N 5, R3326–3329.
- [12] Mosyagin N.S., Kozlov M.G., Titov A.V. Electric dipole moment of the electron in the YbF molecule. *J. Phys. B*, 1998. **31**, N 19, L763–767.
- [13] Isaev T.A., Petrov A.N., Mosyagin N.S., Titov A.V., Kozlov M.G., Eliav E., Kaldor U., DeMille D. Ab initio correlation calculation of the P,T-odd effects in low-lying states of ^{207}PbO . In preparation.
- [14] Oganessian Y. Nuclear physics: Sizing up the heavyweights. *Nature*, 2001. **413**, 122–125.
- [15] Kaldor U., Eliav E. High-accuracy calculations for heavy and super-heavy elements. *Adv. Quantum Chem.*, 1999. **31**, 313–336.
- [16] Сумбаев О.И. Смещение рентгеновских K -линий при изменениях валентности и изоморфных фазовых переходах в редких землях. *УФН*, 1978. **124**, N 2, 281–306.

- [17] Ионова Г.В., Першина В.Г., Спицын В.И. *Электронное строение актинидов* (Наука, Москва, 1986). 232 с.
- [18] Petit L., Svane A., Temmerman W.M., Szotek Z. Valencies in actinides. *Solid State Comm.*, 2000. **116**, 379–383.
- [19] Durand P., Barthelat J.C. A theoretical method to determine atomic pseudopotentials for electronic structure calculations of molecules and solids. *Theor. Chim. Acta*, 1975. **38**, 283–302.
- [20] Lee Y.S., Ermiler W.C., Pitzer K.S. Ab initio effective core potentials including relativistic effects. I. Formalism and applications to the Xe and Au atoms. *J. Chem. Phys.*, 1977. **67**, N 12, 5861–5876.
- [21] Christiansen P.A., Lee Y.S., Pitzer K.S. Improved *ab initio* effective core potentials for molecular calculations. *J. Chem. Phys.*, 1979. **71**, N 11, 4445–4450.
- [22] Titov A.V., Mosyagin N.S. Generalized relativistic effective core potential: Theoretical grounds. *Int. J. Quantum Chem.*, 1999. **71**, N 5, 359–401. [Preprint PNPI 2182 (Gatchina, 1997)].
- [23] Титов А.В., Петров А.Н., Панин А.И., Хайт Ю.Г. “MOLGEP”, 1983–1999. Пакет программ для расчета молекулярных матричных элементов с обобщенным РЭПО.
- [24] Titov A.V., Mosyagin N.S. Self-consistent relativistic effective core potentials for transition metal atoms: Cu, Ag, and Au. *Structural Chem.*, 1995. **6**, N 4/5, 317–321.
- [25] Титов А.В. Эффективные потенциалы и обобщенная теорема Бриллюэна для электронных состояний молекул. *Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук* (Ленинградский государственный университет, Ленинград, 1986), 16 с.
- [26] Titov A.V. A restoration of wave function in core region of a molecule. In *Theses of reports of the 4th European Conference on Atomic and Molecular Physics* (Riga, Latvia, 1992), 299–299.

- [27] Titov A.V. A two-step method of calculation of the electronic structure of molecules with heavy atoms: Theoretical aspect. *Int. J. Quantum Chem.*, 1996. **57**, N 3, 453–463.
- [28] Huber K.P., Herzberg G. *Constants of Diatomic Molecules*, vol. IV of *Molecular spectra and Molecular structure* (Van Nostrand-Reinhold, New York, 1979). [<http://webbook.nist.gov>].
- [29] Dufayard J., Majournat B., Nedelec O. Predissociation of HgH A $^2\Pi_{1/2}$ by inner crossing with X $^2\Sigma^+$. *Chem. Phys.*, 1988. **128**, 537–547.
- [30] Herzberg G. *Spectra of Diatomic Molecules*. Molecular spectra and Molecular structure (Van Nostrand-Reinhold, New York, 1950).
- [31] Stwalley W.C. Mass-reduced quantum numbers: Application to the isotopic mercury hydrides. *J. Chem. Phys.*, 1975. **63**, N 7, 3062–3080.
- [32] Alekseyev A.B., Liebermann H.P., Buenker R.J., Hirsch G. Spin-orbit configuration interaction study of potential energy curves and transition probabilities of the mercury hydride molecule and tests of relativistic effective core potentials for Hg, Hg⁺, and Hg²⁺. *J. Chem. Phys.*, 1996. **104**, N 12, 4672–4684.
- [33] Häussermann U., Dolg M., Stoll H., Preuss H., Schwerdtfeger P., Pitzer R.M. Accuracy of energy-adjusted quasirelativistic *ab initio* pseudopotentials. All-electron and pseudopotential benchmark calculations for Hg, HgH and their cations. *Mol. Phys.*, 1993. **78**, N 5, 1211–1224.
- [34] Nash C.S., Bursten B.E., Ermler W.C. Ab initio relativistic potentials with spin-orbit operators. VII. Am through element 118. *J. Chem. Phys.*, 1997. **106**, N 12, 5133–5142. [Erratum: JCP 111 (1999) 2347].
- [35] Ermler W.C., Ross R.B., Christiansen P.A. Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators. VI. Fr through Pu. *Int. J. Quantum Chem.*, 1991. **40**, N 5, 829–846.
- [36] Kuchle W., Dolg M., Stoll H., Preuss H. Energy-adjusted pseudopotentials for the actinides. Parameter sets and test calculations for thorium and thorium monoxide. *J. Chem. Phys.*, 1994. **100**, N 10, 7535–7542.

- [37] Knight L.B., Easley W.C., Weltner W. Hyperfine interaction and chemical bonding in MgF, CaF, SrF, and BaF molecules. *J. Chem. Phys.*, 1971. **54**, N 1, 322–329.
- [38] Козлов М.Г. Полуэмпирический расчет P- и P,T-нечетных эффектов в двухатомных молекулах. *ЖЭТФ*, 1985. **89**, 1933–1940.
- [39] Ryzlewicz C., Schütze-Pahlmann H.U., Hoefft J., Törring T. Rotational spectrum and hyperfine structure of the $^2\Sigma$ radicals BaF and BaCl. *Chem. Phys.*, 1982. **71**, 389–399.
- [40] Knight, Jr. L.B., Weltner, Jr. W. On the spin-doubling constant, γ , and g tensor in $^2\Sigma$ molecules. *J. Chem. Phys.*, 1970. **53**, N 10, L4111–4112.
- [41] Kozlov M.G., Ezhov V.F. Enhancement of the electric dipole moment of the electron in the YbF molecule. *Phys. Rev. A*, 1994. **49**, N 6, 4502–4506.
- [42] Quiney H.M., Skaane H., Grant I.P. Hyperfine and P,T-odd effects in YbF $^2\Sigma$. *J. Phys. B*, 1998. **31**, L85–95.
- [43] Parpia F. *Ab initio* calculation of the enhancement of the EDM of an electron in the YbF. *J. Phys. B*, 1998. **31**, 1409–1430.