arXiv:2304.08461v1 [physics.atom-ph] 17 Apr 2023

有效电场：量化利用 $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ 搜索新型 P、T奇物理的灵敏度。

A. O. Sushkov*波士顿大学物理系，美国马萨诸塞州波士顿，邮编 *02215*；波士顿大学电气与计算机工程系，美国马萨诸塞州波士顿，邮编 *02215*；以及波士顿大学光子学中心，美国马萨诸塞州波士顿，邮编 *02215*

O. P. Sushkov新南威尔士大学物理学院，澳大利亚悉尼

A. Yaresko

马克斯·普朗克固体研究所，

海森堡街*1*号， *D-70569* 斯图加特，德国

实验室规模的精密实验是搜寻超越标准模型的物理学的一种有前景的方法。对于搜寻新场的研究而言，非中心对称固体具有良好的统计灵敏度；这些新场的相互作用会破坏离散的宇称和时间反演对称性。电宇宙轴子自旋进动实验（CASPEr-e）便是一个例子，它对 QCD 轴子暗物质与原子核中胶子的特征相互作用具有灵敏度。有效电场是量化此类实验对新物理灵敏度的参数。我们介绍了计算离子绝缘固体中非中心对称位置有效电场的理论方法。我们以 $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ 晶体这一特别有前景的材料为具体例子。对该晶体中 ^{153}Eu 同位素有效电场的乐观估计为 10 MV/cm。计算不确定度估计为两个数量级，主要源于对铕核施夫力矩的评估。

I. 引言

非中心对称固体是探索宇称（P）和时间反演（T）对称性破坏的一种颇具前景的平台，这类破坏源于超越标准模型的物理学。一种可能的方法是寻找永久电偶极矩（电偶极矩） [1–3]。对（非 Cabibbo–Kobayashi–Maskawa）强子 P、T 破坏最严格的限制，来自对中子永久电偶极矩的实验测量 d_n [4]。利用铁

* asu@bu.edu

电体寻找永久电偶极矩的建议可追溯至 Leggett [5]。此后，人们开展了多项固体材料实验，包括利用多铁性材料的研究 [6–9]，以及将原子和极性分子束缚在低温稀有气体基质中的研究 [10, 11]。本研究的主要动机是通过 CASPEr-electric 搜寻类轴子暗物质的电偶极矩和梯度相互作用 [12–14]。我们考虑一种不含未配对电子自旋、但含有核自旋不为零的原子种类的非中心对称晶体 $\boldsymbol{I}$。基本的 P、T奇相互作用可使这类核自旋产生能量位移 $\delta\mathcal{E}$，其大小取决于核自旋相对于特定晶体学方向的取向 [15]。由于我们关注原子核中的 P、T 破坏，使用中子电偶极矩作为量化这种能量位移的基准颇为方便：

$$\delta\mathcal{E} = -d_n \boldsymbol{E}^* \cdot \boldsymbol{I}/I, \tag{1}$$

其中，E^* 是有效电场，是决定特定材料对 P、T奇物理 [13, 16–18]敏感度的关键参数。需要指出的是，E^* 并非真实的电场，也就是说，它并非由电荷产生，也不遵循麦克斯韦方程组。它确实具有与电场相同的量纲和相同的离散变换性质；本文将阐明其物理起源的细节。

要使 E^*非零，必须满足两个条件。(i) 基本层面的离散P、T对称性遭到破坏；本文考虑由核希夫矩引起的效应。(ii) 承载核自旋 $\boldsymbol{I}$ 的晶格位置不具有中心对称性。方程（1）所描述的 P、T奇效应意味着，在能量上，核自旋$\boldsymbol{I}$ 倾向于沿晶体学方向取向，该方向由矢量 $\boldsymbol{E}^*$的朝向决定。本文计算了$EuCl_3 \cdot 6H_2O$中铕核自旋的这一能量位移。该化合物正作为CASPEr-e 实验的有前景候选材料而受到研究。详细的实验方案将在另一篇手稿中介绍 [19]。这里，我们简要概述这种材料的关键特性，说明其为何格外具有吸引力。Eu $^7F_0 \leftrightarrow {}^5D_0$ 在579.7纳米波长处的光学跃迁非常尖锐：在同位素纯化的化学计量晶体中，已观测到25 MHz的非均匀线宽，该晶体以氯 ^{35}Cl [20]纯化。由于这一线宽小于铕的超精细子能级分裂，因此有可能对整个晶体中的铕核自旋进行光学超极化。铕有两种稳定同位素，两者的核自旋均为 $I = 5/2$：^{153}Eu的天然丰度为52%，^{151}Eu的天然丰度为48%。由于相反宇称的核能级彼此间隔很近（能级间距为 ≈ 100keV [21]），^{153}Eu的核 Schiff 矩可能会显著增强。低能集体八极模 3^- 甚至静态八极形变，也能进一步增强希夫矩 [22, 23]。我们估计，与第一代 CASPEr-e 实验所用的 ^{207}Pb相比，^{153}Eu核 Schiff 矩可增强 ≈ 5 至 ≈ 100倍。这种增强，加上实现高程度核自旋超极化的可能性，使$EuCl_3 \cdot 6H_2O$成为未来几代 CASPEr-e 实验的有前景候选材料。

为了阐释未来对 $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ 的实验测量结果，必须计算该化合物中的有效电场 E^*。我们的计算分为三个

部分。在第 II 节中，我们探讨两种 Eu稳定同位素的核 Schiff 矩，以及它如何源自违反离散P、T对称性的基本物理学。在第 III节中，我们描述核 Schiff 矩与 Eu 原子电子之间的相互作用。在第IV 节中，我们探讨 $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ 晶体中的 Eu离子，并概述其核自旋能移的固态计算，从而提取有效电场的大小和方向。

II. 原子核的希夫矩

A. 背景

新的强子宇称（P）和时间反演（T）破坏（P、T奇）物理，例如 QCD θ参数 θ，会产生 P、T奇核相互作用。核子-核子 P、T奇相互作用通常用 π介子交换来参数化。π介子-核子相互作用顶点为

$$H_{\pi NN} = g\boldsymbol{\pi}(\bar{N}\boldsymbol{\tau} i\gamma_5 N) + \\ + \bar{g}_0\boldsymbol{\pi}(\bar{N}\boldsymbol{\tau}N) + \bar{g}_1\pi_0(\bar{N}N) + \bar{g}_2[\boldsymbol{\pi}(\bar{N}\boldsymbol{\tau}N) - 3\pi_0(\bar{N}\tau_3 N)], \tag{2}$$

其中 $\boldsymbol{\tau}$ 为同位旋，$\boldsymbol{\pi}$ 为π介子波函数，N 为核子波函数，而 γ_5 为狄拉克矩阵。方程（2）中的第一行表示通常的强相互作用，它守恒同位旋，$g = 14.1$ [24]。第二行表示 P、T奇相互作用。在 QCD 中，常数$\bar{g}_i\,(i = 0、1、2)$ 可用 θ 参数表示为 [25]，

$$\begin{aligned} \bar{g}_0 &= 15.5 \times 10^{-3}\theta, \\ \bar{g}_1 &= -3.4 \times 10^{-3}\theta, \\ \bar{g}_2 &\approx 0. \end{aligned} \tag{3}$$

相互作用（2会产生中子的永久电偶极矩（EDM） [25, 26]。

$$d_n = -2.7 \times 10^{-16}\,\theta\,\mathrm{e}\cdot\mathrm{cm}, \tag{4}$$

方程 (2) 中的相互作用还会产生 P,T-奇核子-核子相互作用。对于含有一个价核子的重原子核，在非相对论近似下，我们可以对冻结核芯取平均，从而得到价核子的 P,T-奇有效单粒子势：

$$W = \frac{G_F}{\sqrt{2}}\frac{\eta_a}{2m}\boldsymbol{\sigma}\cdot\nabla\rho_N(\boldsymbol{x}), \tag{5}$$

其中 $a = n$ （中子）或 $a = p$ （质子）， m 是核子质量， $\boldsymbol{\sigma}$ 是其自旋， ρ_N（$\boldsymbol{x}$）是核芯核子密度 [27]。有效无量纲耦合常数定义为

$$\eta_n = -\eta_p = 0.7\frac{\sqrt{2}}{G_F m_\pi^2} g \left(-\frac{N-Z}{N+Z}\bar{g}_0 + \bar{g}_1 + 2\frac{N-Z}{N+Z}\bar{g}_2 \right), \tag{6}$$

其中 N 是原子核中的中子数，而 Z 是质子数；对于许多原子核（$N - Z$）/（$N + Z$） ≈ 0.2。方程（ ~ 0.7 中的近似因子 6源于对壳模型波函数中的 π 介子交换进行数值平均 [27, 28]。

利用势（5）可以计算原子核的电偶极矩:

$$\boldsymbol{d}_N = \langle 0|\boldsymbol{d}_N|0\rangle = 2\sum_n \frac{\langle 0|W|n\rangle\langle n|e\boldsymbol{x}|0\rangle}{E_0 - E_n}, \tag{7}$$

其中， $|0\rangle$ 是能量为 E_0的原子核基态，而求和遍及激发态 $|n\rangle$ ，其能量为 E_n，且与 $|0\rangle$具有相反宇称。

这个原子核电偶极矩是否会使原子在施加的外电场中产生线性斯塔克位移 $\boldsymbol{E}_0$? 答案是肯定的，但需要谨慎看待。直觉上可能会认为原子哈密顿量会发生改变： $H_{atom} \to H_{atom} - \boldsymbol{d}_N \cdot \boldsymbol{E}_0$。这是错误的。根据 Schiff 定理，原子核电偶极矩不会导致一阶斯塔克位移 $\boldsymbol{d}_N$ [29]。假设原子核是点状的，原子电子波函数会受到微扰，使得在新的原子基态中，原子核处的电场为零。占主导地位的非零效应源于原子核有限尺寸 [27]。该效应由 P、T奇原子核Schiff矩参数化:

$$\boldsymbol{S} = S\boldsymbol{I}/I = \frac{1}{10}\left(\langle x^2\boldsymbol{x}\rangle - \frac{5}{3}\langle x^2\rangle_q \boldsymbol{d}_N \right), \tag{8}$$

其中 $\langle x^2\rangle_q$ 为原子核电荷均方半径，其他项则通过对原子核电荷密度施加 P、T奇修正 $\delta\rho(\boldsymbol{x})$ 计算，该修正源于方程 (5) 中的 P、T奇相互作用。具体而言:

$$\langle x^2\boldsymbol{x}\rangle = \int x^2\boldsymbol{x}\delta\rho(\boldsymbol{x})d^3x, \quad \boldsymbol{d}_N = \int \boldsymbol{x}\delta\rho(\boldsymbol{x})d^3x, \tag{9}$$

其中 $\boldsymbol{d}_N$ 为原子核电偶极矩，由方程 (7) 给出。方程 (8) 中的第二项源于原子电子产生的 Schiff屏蔽 [27]。

希夫矩对原子电子的影响由原子核的 P、T奇静电势描述

$$V(\boldsymbol{r}) = 4\pi(\boldsymbol{S}\cdot\nabla)\delta(\boldsymbol{r}), \tag{10}$$

其中， $\boldsymbol{r}$ 是电子坐标 [27]。我们注意到，文献 [30] 中希夫矩的定义

与此处的定义相差一个 4π 的因子。

作为一个粗略的数量级估算，可以预期 $S \approx a_N^2 d_N$，其中 a_N 是核半径，而原子能级位移的数量级为 $\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{E}_0/a_0^2$，其中 a_0 是玻尔半径， E_0是外电场。如果确实如此，希夫矩导致的能量位移将受到一个约为 $a_N^2/a_0^2 \approx 10^{-8}$的小因子抑制。幸运的是，由于核处相对论电子波函数的增强，这种抑制被一个因子 $\approx \mathcal{R}Z^2 \approx 10^5$抵消，其中 $\mathcal{R}$ 是相对论因子，见方程（30）。因此，中性原子在外电场 E_0 中的能量位移估算为（$\mathcal{R}Z^2/a_0^2$）$\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{E}_0$。

B. ^{153}Eu 和 ^{151}Eu 的希夫矩估算

希夫矩源于相反宇称核量子态之间的混合。^{153}Eu 原子核发生了形变，因为其激发谱中存在明显的转动能级带 [21]。对该原子核的标准理论描述基于四极形变原子核的 Nilsson模型。与实验数据一致，该模型预言了基态的自旋和宇称， $5/2^+$。该模型还预言存在一个具有相反宇称的低能激发态， $5/2^-$。Nilsson方案中奇质子的波函数为 $|5/2^+\rangle = |413\tfrac{5}{2}\rangle$， $|5/2^-\rangle = |532\tfrac{5}{2}\rangle$。实验测得这些态之间的能级劈裂为 97。4keV [21]。

^{151}铕原子核在低角动量下未呈现明显的转动谱。不过，基态仍然是 $|5/2^+\rangle$。因此，假设Nilsson模型仍然适用是合理的。该原子核中的异宇称态具有较高的能量： $E_{5/2^-} = 350$千电子伏。

重球形原子核的希夫矩一般估计为 $S \approx 10^{-8}\eta\,\mathrm{e\,fm^3}$ [27]。 ^{153}铕中相反宇称态之间的能级劈裂为 $\Delta E = 97.4$千电子伏，比球形原子核中的小100倍；球形原子核中该值为 $\Delta E \approx 8$兆电子伏。因此，直观来看，由于 ^{153}铕中的能量分母较小，可以预期其希夫矩会增强两个数量级。然而，尼尔森单粒子态 $|5/2^+\rangle = |413\tfrac{5}{2}\rangle$与 $|5/2^-\rangle = |532\tfrac{5}{2}\rangle$之间的重叠很小， $\approx 10^{-2}$ [31]。因此，尽管能量分母较小，在单粒子图像中， ^{153}铕的希夫矩实际上与球形原子核 [27]的希夫矩相同。不过，仍可能存在一个数量级的集体增强 [27]。因此，我们得出了如下估计，并将其称为保守估计：

$$S_c(^{153}\mathrm{Eu}) \sim 10\times 10^{-8}\eta\,\mathrm{e\,fm^3} \approx 10^{-7}\eta\,\mathrm{e\,fm^3}. \tag{11}$$

^{151}铕原子核的希夫矩保守估计值小 3 倍，这是因为其能量分母相应较大 ΔE。

关于 ^{153}Eu原子核 [22, 23]低能量子态结构，存在另一种描述。这种观点并不基于Nilsson方案。在这种替代方法中，原子核具有梨形静态八极形变。单粒子质子态 $|\tfrac{5}{2}^+\rangle$和相反宇称态 $|\tfrac{5}{2}^-\rangle$是同一个单粒子态，唯一的区别在于梨形的整体旋转。Nilsson模型不太可能对

该原子核的描述完全无效，因为它确实正确地预测了基态量子数 $|5/2^+\rangle$，对应Nilsson 态 $|413\frac{5}{2}\rangle$。然而，出于某种原因，Nilsson 态 $|5/2^-\rangle = |532\frac{5}{2}\rangle$ 在这种方法中并不存在。如果接受这些假设，$|\frac{5}{2}^+\rangle$ 态与 $|\frac{5}{2}^-\rangle$ 态的单粒子组分重叠为100%，这将大幅增强 ^{153}铕Schiff矩 [22]:

$$S_o(^{153}\mathrm{Eu}) \approx 10^{-5}\eta\,\mathrm{e\,fm}^3. \tag{12}$$

这对应于 $\times 10^3$ 的增强，相较于典型的 $\approx 10^{-8}\eta\,\mathrm{efm}^3$ 球形原子核的希夫矩，例如 ^{199}Hg 和 ^{129}Xe。这可能是铕Schiff矩最乐观的可能取值。和之前一样，^{153}铕的乐观估计值比方程（12）低 3 倍。

方程（12）中的乐观估计值比方程（11）中的保守估计值大两个数量级。实际结果可能介于这两个估计值之间，但要降低不确定性，还需要更精确的计算。可靠的第一性原理计算可能无法实现，但基于实验测得的 E1 跃迁振幅进行拟合的唯象方法或许可行。无论如何，保守估计值（11）至少是 ^{207}参考文献 [13]中的铅Schiff矩估计值的 5 倍。

接下来，我们需要用 QCD θ参数表示希夫矩。利用方程和（3） (6)

$$\eta = \eta_p = 0.5 \times 10^6\theta \tag{13}$$

这个数值必须与方程（12）和（11）一起使用。

III. 核 Schiff 矩与孤立 Eu^{3+} 离子中电子的相互作用

A. The 孤立 Eu^{3+} 离子原子核处电子波函数的计算 n

在下一节 IV 中，我们将计算 $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ 中 Eu 核自旋的能量位移，该位移由核 Schiff 矩引起。在此计算中，我们将使用 Eu 原子 $6s$ 以及$6p$ 原子核附近的电子波函数。本节将对非相对论波函数进行近似处理，并扩展参考文献 [30]中的分析。

我们定义有效主量子数 ν，它决定外层电子的能量：

$$\epsilon = -\frac{Z_i^2}{\nu^2}\frac{e^2}{2a_0}, \tag{14}$$

其中，$e^2/2a_0 = 13.6\mathrm{eV}$ 为里德伯能量，a_0 为玻尔半径，$Z_i = 3$ 为离子实

铕$^{3+}$的电荷。用其他量子数表示

$$\nu = n_r + l + 1 - \sigma_l, \tag{15}$$

其中， n_r 是径向量子数， l 是轨道角动量， σ_l 是量子亏损。

考虑原子核附近的空间区域： $r \lesssim a_0/Z$，其中 $Z = 63$适用于铕。在这一区域，核库仑势未受屏蔽，径向非相对论电子波函数可近似为：

$$\begin{aligned} R_{6s}(r \ll a_0/Z) &\approx A_s, \\ R_{6p}(r \ll a_0/Z) &\approx A_p \frac{r}{a_0}, \end{aligned} \tag{16}$$

其中， A_s 和 A_p 是归一化常数。

现在考虑空间区域 $a_0/Z \ll r \ll a_0/Z_i$。此处适用 WKB近似（见参考文献 [32]），径向波函数可写成半经典形式：

$$R(r) = \frac{B}{r\sqrt{p}} \sin\phi(r), \tag{17}$$

其中， B 是归一化常数， $\phi(r)$是半经典相位， p 是电子动量，其表达式为：

$$p(r) = \sqrt{2m\left[\epsilon - V_a(r) - \frac{(l+1/2)^2}{2mr^2}\right]}, \tag{18}$$

其中， V_a 是自洽原子势。为求出常数 B ，注意到波函数在内转向点与外转向点 r_1、r_2之间的空间区域内振荡，并在该区域 [33]之外呈指数衰减。因此，波函数归一化积分主要由这一区域贡献

$$1 \approx \int_{r_1}^{r_2} R^2 r^2 \, dr \approx \frac{B^2}{2} \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{p}. \tag{19}$$

为计算该积分，我们写出径向运动的玻尔量子化规则：

$$\int_{r_1}^{r_2} p \, dr = \pi\hbar(n_r + \beta), \tag{20}$$

其中， n_r 是径向量子数， β 是量子亏损。接下来，我们对**外观**求导

关于 n_r。要对等式左边求导，我们使用：

$$\frac{dp}{dn_r} = \frac{dp}{d\epsilon}\frac{d\epsilon}{dn_r} = \frac{m}{p}\frac{2Z_i^2}{\nu^3}\frac{e^2}{2a_0}, \tag{21}$$

其中，最后一步用到了方程（14）。代入方程（20）得：

$$\frac{2mZ_i^2}{\nu^3}\frac{e^2}{2a_0}\int_{r_1}^{r_2}\frac{dr}{p} = \pi\hbar. \tag{22}$$

与方程（19）比较，并利用 $e^2/2a_0 = \hbar^2/(2ma_0^2)$，得到：

$$B = \frac{Z_i}{a_0}\sqrt{\frac{\hbar}{\pi\nu^3}}. \tag{23}$$

我们在 16）和（17）处匹配波函数 $r \approx a_0/Z$。在这个半径处，动量 $p \approx \hbar/r \approx \hbar Z/a_0$。忽略数量级为 1 的因子，得：

$$\begin{aligned} A_s &= B\sqrt{\frac{Z}{\hbar a_0}} = Z_i\sqrt{\frac{Z}{a_0^3\nu_s^3}}, \\ A_p &= ZB\sqrt{\frac{Z}{\hbar a_0}} = Z_iZ\sqrt{\frac{Z}{a_0^3\nu_p^3}}. \end{aligned} \tag{24}$$

为完整起见，我们写出原点附近非相对论径向波函数的完整表达式，其中包括取自参考文献[30]中的数值因子：

$$\begin{aligned} R_{6s}(r \ll a_0/Z) &= 2Z_i\left(\frac{Z}{a_0^3\nu_{6s}^3}\right)^{1/2}, \\ R_{6p}(r \ll a_0/Z) &= \frac{2}{3}Z_iZ\left(\frac{Z}{a_0^3\nu_{6p}^3}\right)^{1/2}\frac{r}{a_0}. \end{aligned} \tag{25}$$

Eu 的 s 电子和 6p电子的有效主量子数 ν 可根据其电离能 [34] 提取：

$$\begin{aligned} \epsilon_{6s} &= -151000\,\mathrm{cm}^{-1} \rightarrow \nu_{6s} = 2.60, \\ \epsilon_{6p_{1/2}} &= -118000\,\mathrm{cm}^{-1} \rightarrow \nu_{6p_{1/2}} = 2.92. \end{aligned} \tag{26}$$

B. 矩阵　　孤立 Eu^{3+} 离子的希夫矩势矩阵元，其中　　a 单个电子

核希夫矩 $\boldsymbol{S} = S\,\boldsymbol{I}/I$，其中 I 是核自旋，它产生静电势$V(\boldsymbol{r})$，见方程 (10)。该势产生以下作用于电子的微扰

$$\delta H(\boldsymbol{r}) = -|e|V(\boldsymbol{r}) = -|e|4\pi(\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{\nabla})\delta(\boldsymbol{r}), \tag{27}$$

其中 $-|e|$ 是电子电荷。希夫矩与原子核处电子波函数的梯度耦合。

Eu 的电子组态$^{3+}$ 为 $[\mathrm{Xe}]4f^6$，基态为 $^7F_0$。下面概述孤立 Eu^{3+} 离子的矩阵元 $\langle 6s|\,V(\boldsymbol{r})\,|6p_z\rangle$ 的计算。我们将在下一节 IV中使用该矩阵元。需要指出的是， $6s$ 和 $6p$ 波函数的选取有些任意，我们也可以选取 s 和 p 主量子数为任意值的波函数 ≥ 6。

由于方程 (27) 中的 δ函数，我们可以使用由方程 (25) 给出的原子核附近的波函数。除径向波函数外，还需要球谐函数： $Y_{00} = \sqrt{1/4\pi}$和 $Y_{10} = \sqrt{3/4\pi}$ 余弦 θ。于是，矩阵元可化简为以下积分

$$\begin{aligned}\langle 6s|\,V\,|6p_z\rangle &= 4\pi S_z\frac{4}{3}\frac{Z^2Z_i^2}{a_0^3(\nu_{6s}\nu_{6p})^{3/2}}\int\frac{r}{a_0}\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta\left[\frac{\partial}{\partial z}\delta(\boldsymbol{r})\right]d^3r\\ &= S_z\frac{4}{\sqrt{3}}\frac{Z^2Z_i^2}{a_0^4(\nu_{6s}\nu_{6p})^{3/2}}\int\left[\frac{\partial}{\partial z}\delta(\boldsymbol{r})\right]z\,d^3r,\end{aligned} \tag{28}$$

其中我们使用了 $r\cos\theta = z$。分部积分可得：

$$\int\left[\frac{\partial}{\partial z}\delta(\boldsymbol{r})\right]z\,d^3r = -\int\delta(\boldsymbol{r})\,d^3r = -1. \tag{29}$$

原子矩阵元的完整表达式为：

$$\langle 6s|\,V\,|6p_z\rangle = -\frac{4}{\sqrt{3}}S_z\frac{Z^2Z_i^2}{a_0^4(\nu_{6s}\nu_{6p})^{3/2}}\mathcal{R}, \tag{30}$$

其中 $\mathcal{R}$ 是使用完整的狄拉克相对论波函数 [27]进行计算时出现的相对论因子。在非相对论极限 $Z\alpha\to 0$， $\mathcal{R}\to 1$。由于我们考虑的是具有确定 l、 s 量子数的电子，因此使用克莱布施-戈尔丹系数，将相对论因子表示为具有确定总角动量 j的电子对应因子的线性组合：

$$\mathcal{R} = \frac{1}{3}\mathcal{R}_{1/2} + \frac{2}{3}\mathcal{R}_{3/2}, \tag{31}$$

其中 $\mathcal{R}_{1/2}$ 和 $\mathcal{R}_{3/2}$ 分别是 $p_{1/2}$ 和$p_{3/2}$ 电子的相对论因子。反过来，这些因子可由参考文献 [27] 给出：

$$\mathcal{R}_{1/2} \approx \frac{4\gamma_{1/2} x_0^{2\gamma_{1/2}-2}}{[\Gamma(2\gamma_{1/2}+1)]^2},$$
$$\mathcal{R}_{3/2} \approx \frac{48\gamma_{1/2} x_0^{\gamma_{1/2}+\gamma_{3/2}-3}}{\Gamma(2\gamma_{1/2}+1)\Gamma(2\gamma_{3/2}+1)}. \tag{32}$$

此处 $\gamma_{1/2} = \sqrt{1-Z^2\alpha^2}$、 $\gamma_{3/2} = \sqrt{4-Z^2\alpha^2}$ 和 $x_0 = 2Z a_N/a_0$，其中 a_N 是核半径。

我们已经计算了希夫矩相互作用的原子矩阵元。为了评估 $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ 晶体中的能量位移，我们需要考察晶体电子波函数在 Eu 原子核附近的行为。我们将通过将它们展开为 Eu 原子波函数来完成这一点。

IV. Eu^{3+} 离子在$EuCl_3 \cdot 6H_2O$ 晶体中

A. $EuCl_3 \cdot 6H_2O$的晶体结构

$EuCl_3 \cdot 6H_2O$晶体在293 K时为单斜晶系，空间群为 P2/n [35]。其摩尔质量为366.41。Eu^{3+}离子位点具有C2对称性，其对称轴与晶体的b轴重合。相应的晶格常数为 $b = 6.5322$ ˚A。晶胞中有两个Eu位点，彼此互为对称共轭。每个Eu离子的局部环境高度不对称，见图1。这表明有效电场可能相当大。我们选择以Eu位点为原点、以C2对称轴为z轴的坐标系，如图1所示。距离最近的两个Cl离子位于z轴负向。第三个Cl离子距离较远，未在图中显示。

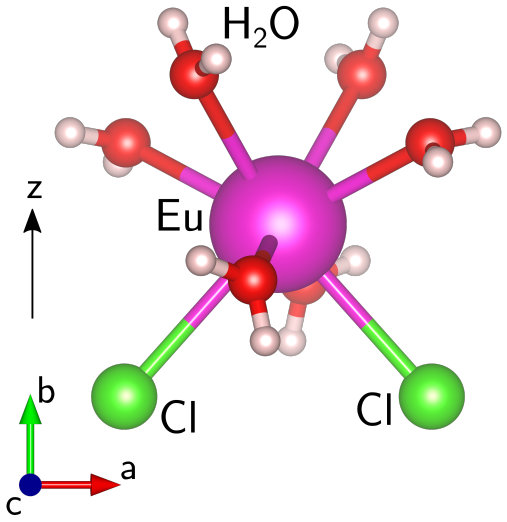

图 1：阳离子 $[Eu(H_2O)_6Cl_2]^+$ 单元在 $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ [35]中的结构。

B. EuCl·6H_2O晶体中的电子波函数

我们的目标是计算晶体电子与核希夫矩相互作用导致的Eu原子核能量位移。为此，我们需要晶体的多体电子波函数。解决这一问题有两种方法。(i) 有限团簇法，此前曾用于计算铁电 $PbTiO_3$ 或 PMN-PT 晶体中铅原子核的类似效应 [16, 17]。(ii) 能带结构法，本研究采用此方法进行能带结构计算。我们使用线性缀加球轨道法（LMTO）进行能带结构计算。该程序的说明见参考文献 [36]。由于LMTO程序难以处理氧质子距离极短的水分子，我们用电子组态与H_2O相同的氖原子代替水分子。以此方法计算得到的$EuCl_3 \cdot 6H_2O$能带结构见图2。Cl p能带与氖 p能带之间的能量差为 $\approx 12 - 3.5 = 8.5\,\text{eV}$。为验证这一近似，我们将此值与水分子电离能和$Cl^-$ 离子电子亲和能之差进行比较： $12.6 - 3.6 = 9\text{eV}$。这些数值相近，说明在计算电子能带能量时，可以用氖原子代替H_2O分子。

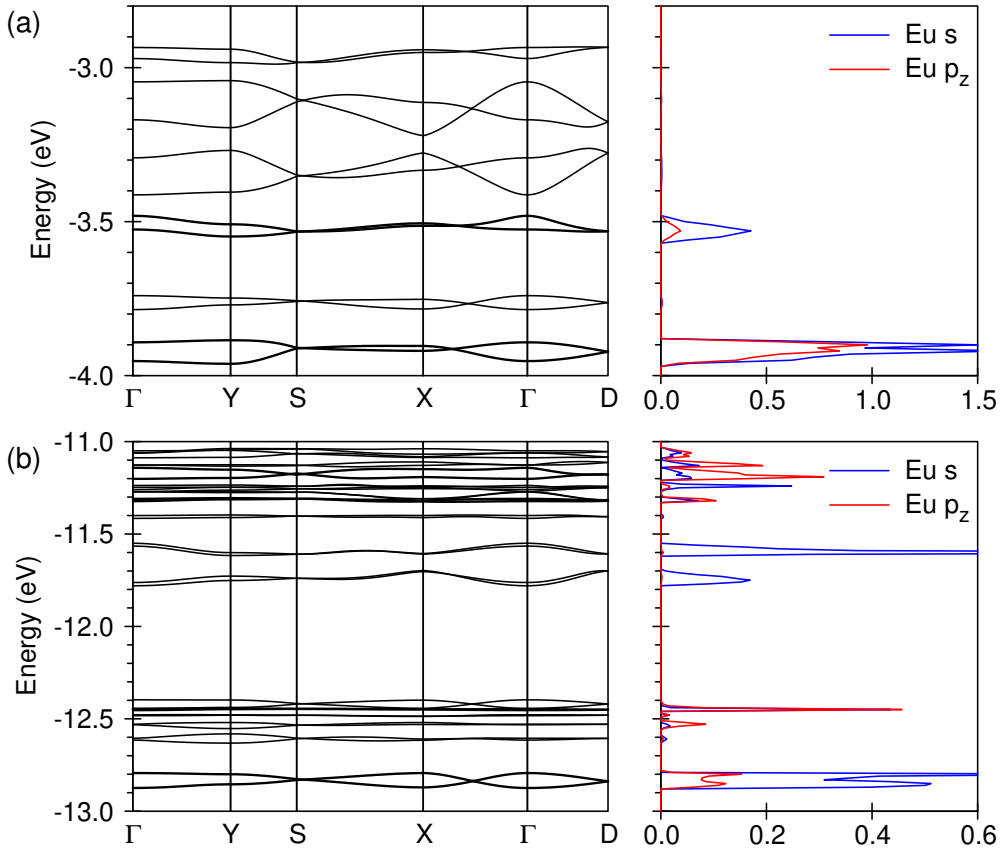

图 2：$EuCl_3 \cdot 6H_2O$ 的电子能带结构，能量相对于化学势表示。(a) 由氯的 p电子形成的能带。(b) 由氖（H_2O）的 p电子形成的能带。每个面板右侧的子面板给出了相应能带按 Eu^{3+} 离子的 s 和 p_z 轨道分解后的谱权重。

直观上，人们可能会认为，在计算出晶体电子波函数和能带

能量，因此我们应该能够直接计算方程（27）中Schiff相互作用的期望值，从而得到我们所求的能量位移。问题在于，这一能量位移的主要贡献来自铕原子核内部的空间区域，此处电子动力学处于超相对论状态。目前尚无能提供精确波函数、覆盖到距原子核如此微小距离的能带结构计算。为解决这一问题，我们将能带结构波函数与孤立铕离子的波函数进行匹配。一旦确定匹配系数，我们便使用第III节中针对孤立离子态得到的解析结果。作为匹配波函数，我们采用在冻结铕 $6s$ 和 $6p_z$ 芯层中计算得到的态。角动量较高的态（d、f 等）也存在，但它们不会穿透原子核，因此不会对Schiff矩相互作用产生贡献。

我们将铕离子附近的能带结构 s-波和 p_z-波电子密度定义为：

$$\rho_s(r) = \sum_k |\langle \psi_k(\boldsymbol{r})|s\rangle|^2$$
$$\rho_p(r) = \sum_k |\langle \psi_k(\boldsymbol{r})|p_z\rangle|^2, \tag{33}$$

其中 k 为准动量， ψ_k 为能带结构波函数，且 $|s\rangle$ 和 $|p_z\rangle$ 为以Eu位点为中心的球谐函数 Y_{00}，Y_{10}。求和遍历所有已占据能带， $E_k < 0$。由我们的能带结构计算得到的这些密度图如图3（a）所示。在图3（b）中，我们给出了对应于原子6s和6p波函数的电子密度；这些密度是在冻结铕$^{3+}$核、其电子组态为 $1s^2...4f^6$的近似下计算得到的。原子核本身通过Hartree–Fock程序获得，并对未闭合 $4f^6$ 壳层 [37]的极化进行平均 $r < 1\mathring{A}$。正如预期，在Eu位点附近（ $r < 1\mathring{A}$）图3 （a）和（b）中的相应密度形状相似，但振幅不同。比较 $r = 0.6\mathring{A}$处的密度，此处它们的值接近局部极大值。s波密度之比为 ≈ 0.24，而p波密度之比为 ≈ 0.44。我们对这些数值取平方根，从而得到 $r < 1\mathring{A}$处有效能带波函数展开式的系数：

$$\psi = 0.49\psi_{6s} \pm 0.66\psi_{6p_z}, \tag{34}$$

请注意，目前符号尚未确定。

方程（34）给出了总权重，但没有考虑晶体波函数的多体性质。我们所考虑的效应源于 Eu 的 s 波和 p 波之间的干涉。然而，Eu 并非孤立离子，而是位于晶格中；具有不同准动量的态 k 无法发生干涉，因为它们属于不同的电子，见方程（33）。为了解决这一关键问题，我们必须分别考虑每个子带。我们计算了每个子带的 s 波和 p 波谱密度，并在图 2 右侧各面板中绘制了密度随能量的变化。将 14 个子带用指标 $i \in \{1, ..., 14\}$依次标记，则 Eu 位点附近每个能带的波函数可表示为

$$\psi^{(i)} = a_s^{(i)}\psi_{6s} + a_p^{(i)}\psi_{6p_z}, \tag{35}$$

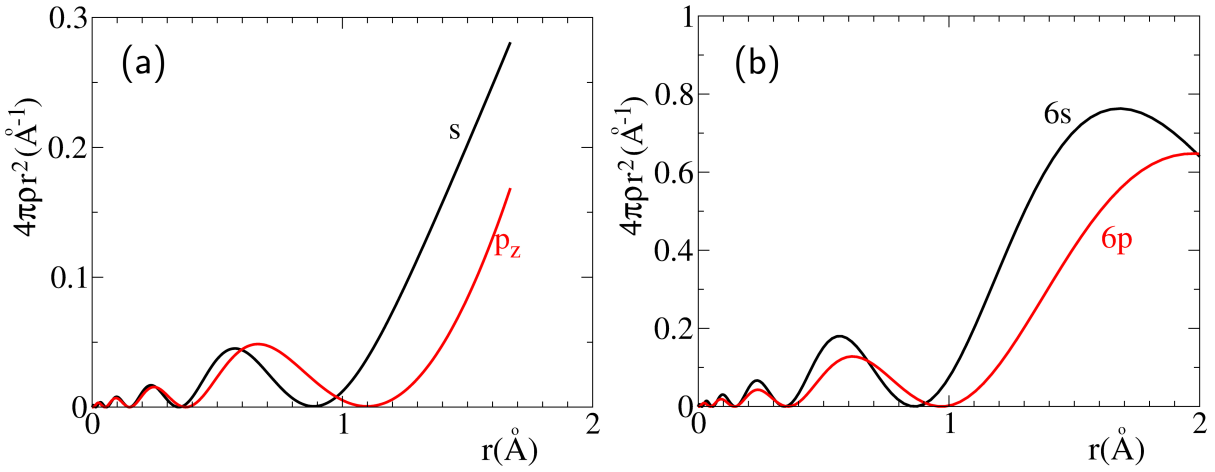

图 3： (a) Eu离子附近投影到能带结构上的电子密度。这些密度定义于方程（33）中。(b) 在铕$^{3+}$ 离子的冻结核芯中计算得到的对应于原子6s和6p轨道的电子密度。

其中 $a_s^{(i)}$， $a_p^{(i)}$为展开系数。对于每个子带，积分谱密度$w_s^{(i)} \propto |a_s^{(i)}|^2$ 和 $w_p^{(i)} \propto |a_p^{(i)}|^2$ 与该子带对方程（33）中准动量 k 求和的贡献权重成正比。各项贡献的总体归一化由方程（34）确定，因此

$$|a_s^{(i)}| = 0.49\sqrt{\frac{w_s^{(i)}}{\sum_j w_s^{(j)}}}, \quad |a_p^{(i)}| = 0.66\sqrt{\frac{w_p^{(i)}}{\sum_j w_p^{(j)}}}, \tag{36}$$

其中，指标 $j \in \{1, ..., 14\}$ 还对能带进行编号。对于图 $w_s^{(i)}$和 $w_p^{(i)}$中所有14个子带提取的谱权重2列于表I中。

最后，我们必须确定系数 $a_s^{(i)}$、$_p$ 的符号。如图1所示，我们坐标系的 z轴沿晶体C_2轴，方向由最近的 Cl离子指向氧离子。我们的原子径向波函数 $R_{6s}(r)$ 和 $R_{6p}(r)$ 按照 $r \to 0$ 定义为正，见方程 (25)。因此，由于 6p波函数多一个径向节点，它们在 $r > 1\mathring{A}$ 处符号相反。我们选择系数 $a_s^{(i)}$ 为正，其数值列于表I中。下面考虑相对于 Eu位点的电子密度z向不对称性，对每条能带 i 定义为 $\Delta n^{(i)} = |\psi^{(i)}(z > 0)|^2 - |\psi^{(i)}(z < 0)|^2$，其中 z 是某个典型的原子间距，例如 $z \approx 1.5\mathring{A}$。我们按照方程 (35)，将每个 $\psi^{(i)}$ 展开为 6s和 6p波函数。由于 6s态 $|\psi_{6s}|^2$ 和 6p态 $|\psi_{6p}|^2$ 的电子密度均呈球对称，只有交叉项保留在不对称性中： $\Delta n^{(i)} \propto a_s^{(i)} a_p^{(i)} R_{6s}(r = |z|) R_{6p}(r = |z|)$。交叉项相加而非相互抵消，这是因为 p_z轨道的球谐函数中的 $\cos\theta$ 因子在 $z > 0$ 时为正、在 $z < 0$ 时为负。考虑距离 Eu 位点最近的两个 Cl 离子，如图 1 所示。它们的电子密度向负 z 方向偏移，因此对于 Cl能带， $\Delta n^{(i\in\{1,2\})} < 0$。鉴于 a_s 被定义为正，且 $R_{6s}(r)$ 与 $R_{6p}(r)$ 符号相反，系数 $a_p^{(i)}$ 对两个 Cl能带 $i = 1$、2 为正。类似地，Ne(H_2O) 的电子密度向正 z 方向偏移，因此对于 Ne能带， $\Delta n^{(i\in\{3,...,14\})} > 0$。因此，系数 $a_p^{(i)}$

能带索引	能带能量（eV）	w_s	a_s	w_p	a_p
1（氯）	-3.5	0.02	0.166	0.004	0.145
2（氯）	-3.9	0.071	0.313	0.046	0.491
3（氖）	-11.0	0.0011	0.039	0.0021	-0.105
4（氖）	-11.05	0.0015	0.0455	0.0044	-0.152
5（氖）	-11.1	0.002	0.0526	0.009	-0.217
6（氖）	-11.25	0.0027	0.0611	0.0004	-0.046
7（氖）	-11.3	0.0008	0.0333	0.002	-0.102
8（氖）	-11.6	0.025	0.186	0	0
9（氖）	-11.7	0.008	0.105	0	0
10（氖）	-12.4	0.004	0.0744	0.0058	-0.174
11（氖）	-12.45	0.00012	0.0129	0.00017	-0.030
12（氖）	-12.55	0.0006	0.0288	0.0017	-0.0944
13（氖）	-12.6	0.00026	0.019	0.0001	-0.023
14（氖）	-12.8	0.038	0.229	0.008	-0.205
总面积		0.175		0.084	

表I：晶体能带波函数展开系数的数值。第二列列出图中所示 14 条能带各自的能量。2。第三列和第五列给出能带的谱权重 w_s 和 w_p；谱权重的总体尺度是任意的。第四列和第六列列出波函数中的系数（35）。

对于十二条 Ne能带为负 $i = 3$、……、14。这些符号与表I中列出的数值相对应。

C. 计算希夫矩导致的核自旋能量位移

确定上一小节中的多电子波函数，并对Schiff相互作用（27）取期望值后，我们得到铕Schiff矩导致的能量位移

$$\delta\mathcal{E} = -2|e|\sum_k \langle\psi_k|\, V(\boldsymbol{r})\, |\psi_k\rangle = -2|e|\sum_{i=1}^{14} \langle\psi^{(i)}|\, V(\boldsymbol{r})\, |\psi^{(i)}\rangle\,, \tag{37}$$

其中，因子 2 源于电子自旋简并。现在我们使用方程（35）中的展开式：

$$\delta\mathcal{E} = -4|e|\sum_{i=1}^{14} a_s^{(i)} a_p^{(i)}\, \langle 6s|\, V(\boldsymbol{r})\, |6p_z\rangle \tag{38}$$

最后，利用表I 中的系数以及方程（30）中给出的原子矩阵元，我们得到

$$\begin{aligned}\delta\mathcal{E} &= -4|e| \times 0.086\, \langle 6s|\, V(\boldsymbol{r})\, |6p_z\rangle \\ &= +4|e| \times 0.086 \times \frac{4}{\sqrt{3}} S_z \frac{Z^2 Z_i^2}{a_0^4 (\nu_{6s}\nu_{6p})^{3/2}} \left(\frac{1}{3}\mathcal{R}_{1/2} + \frac{2}{3}\mathcal{R}_{3/2}\right),\end{aligned} \tag{39}$$

Z	Z_i	ν_{6s}	ν_{6p}	$\mathcal{R}_{1/2}$	$\mathcal{R}_{3/2}$
63	3	2.60	2.92	3.3	2.5

表 II：方程 (40) 中参数的取值。

转换为原子单位后，我们得到：

$$\frac{\delta\mathcal{E}}{e^2/a_0} = +4 \times 0.086 \times \frac{4}{\sqrt{3}} \frac{Z^2 Z_i^2}{(\nu_{6s}\nu_{6p})^{3/2}} \left(\frac{1}{3}\mathcal{R}_{1/2} + \frac{2}{3}\mathcal{R}_{3/2}\right) \frac{S_z}{|e|a_0^3}. \tag{40}$$

需要指出的是，氯和氖（H_2O）电子的贡献存在一定程度的抵消，见表。I。这正是我们在本文中进行细致计算的原因。

D. 铕Cl 的有效电场计算$_3 \cdot 6H_2O$

方程 (40) 中参数的取值列于表 II。将这些参数代入方程 (40)，得到铕原子核的 P、T奇能量位移

$$\delta\mathcal{E} = +1.1 \times 10^5 \frac{S_z}{|e|a_0^3}\,\text{eV} \tag{41}$$

这需要与 ^{207}PMN-PT 晶体中的铅原子核结果进行比较 [16, 17],$\delta\mathcal{E} = -5.9 \times 10^5 \frac{S_z}{|e|a_0^3}$ eV。这些表达式中的数值系数需要通过量子化学计算获得，例如我们在第IV节所述的计算。系数绝对值的差异主要源于Z标度。符号差异则是由于z轴正方向的选择不同。在PMN-PT中，正方向沿电子密度增加的方向。对于$EuCl_3 \cdot 6H_2O$，我们选择从铕指向氧离子的方向作为z轴方向，沿晶体C_2 轴，见图 1。沿此方向，电子密度递减。

利用方程 (41)，结合已发表的 ^{153}铕核 Schiff 矩的乐观估计 (12) 以及关系式 (13，我们得到 EuCl $^{153}H_3 \cdot 6O_2$ 中铕核自旋的能量位移：

$$\delta\mathcal{E}_o = 8 \times 10^{-15}\eta = 3 \times 10^{-9}\theta\,[\text{eV}]. \tag{42}$$

将其与方程 (1) 和方程 (4进行比较，可得有效电场的值：

$$E_o^* = 10\,\text{MV/cm}. \tag{43}$$

结果（42）、（43）是针对 ^{153}Eu的乐观估算。基于保守的 ^{153}Eu核 Schiff 矩（11）得出的保守估算小两个数量级。我们再次强调，真实结果很可能介于这两个极限之间。要减少不确定性，需要对问题的核部分进行精确分析

。对于 ^{151}Eu，其数值约比 ^{153}Eu小3倍。

E. 两个Eu位点

$EuCl_3 \cdot 6H_2O$中的Eu位点不具有中心对称性，因此 E^* 在每个位点都不为零。然而，一个晶胞中包含两个取向相反的不同Eu位点。换言之，存在两个不同的铕子晶格，其 E^*数值大小相等、符号相反。因此，如果将这两个子晶格都纳入考虑，并对晶体中整个铕系综的能量位移（42）取平均，效应就会消失。为避免这一点，我们计划对晶体施加电场，以分辨两个不同子晶格的光学超精细跃迁，并仅对其中一个子晶格的^{135}Eu核自旋进行光学泵浦。这得益于Eu $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 在波长为579.7 nm处光学跃迁极窄的非均匀线宽：在经过同位素纯化的 ^{35}Cl [20]化学计量晶体中，观测到的线宽为25 MHz。存在 ^{151}Eu同位素，其磁矩和希夫矩均不同，这也使得共磁力计测量成为可能，从而控制系统效应。实验细节见参考文献 [19]

V. 结论

我们探讨了计算含有重原子种类的非中心对称晶体固体中核P、T奇效应大小的方法。我们重点研究晶体 $EuCl_3 \cdot 6H_2O$，将其视为开展 CASPEr-electric实验的一个有前景的候选材料，用于搜寻电偶极矩以及类轴子暗物质的梯度相互作用。CASPEr-e搜索将通过测量 ^{153}Eu核自旋系综的自旋进动来搜寻轴子暗物质。在本研究中，我们计算了有效电场的大小，这是计算预期信号大小所必需的。我们探讨了^{153}Eu核 Schiff 矩可能出现的增强，并进行了核自旋能移的固态能带结构计算。我们的乐观估算表明，有效电场显著增强，例如，相较于用于第一代CASPEr-e测量的含 ^{207}Pb铁电体，增强尤为明显。不确定性主要来自对 ^{153}Eu核 Schiff 矩的估算。

致谢

AOS感谢美国国家科学基金会CAREER资助项目PHY-2145162，以及美国能源部高能物理办公室QuantISED计划下的FWP 100667项目提供的支持。OPS感谢澳大利亚研究理事会中心

卓越中心的 未来低能耗电子技术（FLEET）（资助编号：CE17010003 9).

[1] M. S. Safronova、D. Budker、D. Demille、D. F. Kimball、A. Derevianko 和 C. W. Clark, 《现代物理评论》90，025008（2018），arXiv:1710.01833。[2] W. B. Cairncross、D. N. Gresh、M. Grau、K. C. Cossel、T. S. Roussy、Y. Ni、Y. Zhou、J. Ye 和 E. A. Cornell, 《物理评论快报》119, 153001（2017）。[3] V. Andreev、D. G. Ang、D. DeMille、J. M. Doyle、G. Gabrielse、J. Haefner、N. R. Hutzler、Z. Lasner、C. Meisenhelder、B. R. O'Leary、C. D. Panda、A. D. West、E. P. West 和 X. Wu, 《自然》562，355（2018），arXiv:0901.2328。[4] C. Abel 等, 《物理评论快报》124, 081803（2020），arXiv:2001.11966。[5] A. J. Leggett, 《物理评论快报》41，586（1978）。[6] A. O. Sushkov、S. Eckel 和 S. Lamoreaux, 《物理评论A》79，22118（2009）。[7] A. O. Sushkov、S. Eckel 和 S. K. Lamoreaux, 《物理评论A》81（2010）。[8] K. Z. Rushchanskii、S. Kamba、V. Goian、P. Vanek、M. Savinov、J. Prokleska、D. Nuzhnyy、K. Knížek、F. Laufek、S. Eckel、S. K. Lamoreaux、A. O. Sushkov、M. Lezaić 和 N. A. Spaldin, 《自然·材料》9，649（2010）。[9] S. Eckel、A. Sushkov 和 S. Lamoreaux, 《物理评论快报》109，193003（2012）。[10] S. Upadhyay、U. Dargyte、D. Patterson 和 J. D. Weinstein, 《物理评论快报》125，043601（2020），arXiv:2007.10508。[11] S. J. Li、R. Anderson 和 A. C. Vutha 10.48550/arxiv.2207.07279（2022），arXiv:2207.07279。[12] D. Budker、P. W. Graham、M. Ledbetter、S. Rajendran 和 A. O. Sushkov, 《物理评论X》4，21030（2014）。[13] D. Aybas、J. Adam、E. Blumenthal、A. V. Gramolin、D. Johnson、A. Kleyheeg、S. Afach、J. W. Blanchard、G. P. Centers、A. Garcon、M. Engler、N. L. Figueroa、M. G. Sendra、A. Wickenbrock、M. Lawson、T. Wang、T. Wu、H. Luo、H. Mani、P. Mauskopf、P. W. Graham、S. Rajendran、D. F. Kimball、D. Budker 和 A. O. Sushkov, 《物理评论快报》126，141802（2021），arXiv:2101.01241。[14] D. Aybas、H. Bekker、J. W. Blanchard、D. Budker、G. P. Centers、N. L. Figueroa、A. V. Gramolin、D. F. Jackson Kimball、A. Wickenbrock 和 A. O. Sushkov, 《量子科学与技术》6，034007（2021），arXiv:2103.06284。[15] T. N. Mukhamedjanov 和 O.P. Sushkov, 《物理评论A》72，34501（2005），arXiv:0411226 [physics]。[16] J. A. Ludlow 和 O. P. Sushkov, 《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》46，85001（2013）。[17] L. V. Skripnikov 和 A. V. Titov, 《化学物理学杂志》145，054115（2016）。[18] V. V. Flambaum 和 I. B. Samsonov, 《物理评论研究》2，023042（2020）。[19] 手稿正在准备中。

[20] R. L. Ahlefeldt、M. R. Hush 和 M. J. Sellars，《物理评论快报》117，250504（2016），arXiv:1601.05013。[21] R. B. Firestone，《同位素表》，S. Y. F. Chu 和 C. M. Baglin 编（1999）。[22] V. V. Flambaum 和 H. Feldmeier，《物理评论C》101，015502（2020），arXiv:1907.07438。[23]F. Dalton、V. V. Flambaum 和 A. J. Mansour，《物理评论C》107，035502（2023），arXiv:2302.00214。[24] T. E. Ericson、B. Loiseau 和 A. W. Thomas，《物理评论C》66，014005（2002）。[25] N. Yamanaka、B. K. Sahoo、N. Yoshinaga、T. Sato、K. Asahi 和 B. P. Das，《欧洲物理学杂志A》53，1（2017），arXiv:1703.01570。[26] M. Pospelov 和 A. Ritz，《核物理B》573，177（2000），arXiv:9908508 [hep-ph]。[27] O. P. Sushkov、V. V. Flambaum 和 I. B. Khriplovich，《苏联物理学—实验与理论物理学杂志》60，873（1984）。[28] V. F. Dmitriev、I. B. Khriplovich 和 V. B. Telitsin，《物理评论C》50，2358（1994）。[29] L. I. Schiff，《物理评论》132，2194（1963）。[30] I. B. Khriplovich 和 S. K. Lamoreaux，《无奇异数的CP破坏》（施普林格柏林海德堡，柏林、海德堡，1997）。[31] A. Bohr 和 B. R. Mottelson，《原子核结构》（世界科学出版社，1998）。[32] D. Budker、D. F. Kimball 和 D. P. Demille，《原子物理学：通过问题与解答进行探索》（牛津大学出版社，2005）。[33] L. D. Landau 和 E. M. Lifshitz，《量子力学：非相对论理论》（爱思唯尔，1981）。[34] 我们从 NIST原子光谱数据库中提取 Eu III离子的 $4f^6 6s$ 态能量为 49000 cm^{-1}，$4f^6 6p_{1/2}$ 态能量为 82000 cm^{-1}。随后，我们将这两个能量值从 200000 cm^{-1}的电离极限中减去。[35] F. Tambornino、P. Bielec 和 C. Hoch，《晶体学报E辑：在线结构报告》70，i27（2014）。[36] V. Antonov、B. Harmon 和 A. Yaresko，《固体的电子结构和磁光性质》（克卢维尔学术出版社，2004）。[37] 感谢 V. Dzuba 计算原子 6s 和 6p 的电子密度。