专题: 少电子原子分子精密谱

氢分子离子超精细结构理论综述*

钟振祥 1)2)†

1) (海南大学物理与光电工程学院, 理论物理研究中心, 海口 570228)

2) (中国科学院精密测量科学与技术创新研究院, 理论与交叉研究部, 武汉 430071)

(2024 年 8 月 6 日收到; 2024 年 8 月 27 日收到修改稿)

通过氢分子离子振转光谱的高精度实验测量和理论计算, 可以精确确定基本物理常数, 如质子-电子质量比、氘核-电子质量比、里德伯常数、以及质子和氘核的电荷半径. 氢分子离子光谱包含丰富的超精细结构, 为了从光谱中提取物理信息, 我们不仅需要研究振转光谱跃迁理论, 还需要研究超精细结构理论. 本文回顾了氢分子离子精密光谱的实验和理论研究历程, 着重介绍了氢分子离子超精细结构的研究历史和现状. 在 20 世纪的下半叶就有了关于氢分子离子超精细劈裂的领头项 Breit-Pauli 哈密顿量的理论. 随着 21 世纪初非相对论量子电动力学 (NRQED) 的发展, 氢分子离子超精细结构的高阶修正理论也得到了系统的发展, 并于最近应用到 H_2^+ 和 HD^+ 体系中, 其中包括 $m\alpha^7\ln(\alpha)$ 阶量子电动力学 (QED) 修正. 对于 H_2^+, 超精细结构理论计算经过数十年的发展, 可以与 20 世纪的相应实验测量符合. 对于 HD^+, 最近发现超精细劈裂实验测量和理论计算存在一定的偏差, 且无法用 $m\alpha^7$ 阶非对数项的理论误差来解释. 理解这种偏差一方面需要更多的实验来相互检验, 另一方面对理论也需要进行独立验证并发展 $m\alpha^7$ 阶非对数项理论以进一步减小理论误差.

关键词: 氢分子离子, 超精细结构, 量子电动力学 (QED) 修正, 自旋-轨道、自旋-自旋相互作用

PACS: 31.15.aj, 31.30.Gs, 31.30.J–, 31.30.jy **DOI:** 10.7498/aps.73.20241101

CSTR: 32037.14.aps.73.20241101

1 引 言

氢分子离子是最简单的分子, 它由一个电子和两个氢原子核 (质子、氘核、氚核) 组成. 在这种分子中, 电子主要处于 1s 基态, 而两个原子核之间存在振动 (量子数 v) 和转动 (量子数 L). 氢分子离子在量子化学中扮演着重要的基准角色, 是不同理论方法发展过程中的重要组成部分 [1]. 根据玻恩-奥本海默 (Born–Oppenheimer, BO) 近似, 由于氢分子离子原子核的运动动能依赖于原子核之间的约化质量 [2], 振转光谱对原子核质量非常敏感. 通过对氢分子离子的光谱进行高精度测量和理论计算, 可以从光谱数据中高精度地定出原子核与电子质量比 $\mu = m_{\rm p}/m$. 1976 年, Wing 等 [3] 认为根据分子理论最终能够从 HD^+的振转频率中提取新的质子-电子质量比. 2005 年, Schiller 和 Korobov[4] 提出了高精度测量 HD^+振转光谱的研究计划, 对质量比 μ 及其可能随时间变化进行研究. 类似于氢分子离子, 中性的氢分子的振转跃迁频率也能够体现出对质量比的敏感性 [5–9], 但是其理论计算较氢分子离子更为复杂 [10,11], 目前没有显著优势.

自 2007 年以来, 国际上多个研究组开展了氢分子离子的精密光谱测量实验, 结果见表 1. 主要的研究组包括德国杜塞尔多夫大学 (Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, HHU) Schiller 组 [12,13], 荷兰自由大学 (Vrije Universiteit Amsterdam, VU) 的 Koelemeij 组 [14], 法国巴黎卡斯特勒-布罗塞尔

* 国家自然科学基金重大项目 (批准号: 12393821) 和国家重点研发计划 (批准号: 2021YFA1402103) 资助的课题.

† E-mail: zxzhong@hainanu.edu.cn

© 2024 中国物理学会 Chinese Physical Society

表 1 通过氢分子离子精密光谱测定质子-电子质量比

Table 1. Determination of the proton-electron mass ratio through precision spectroscopy of hydrogen molecular ions.

年份	作者(研究机构)	跃迁 $(v,L)\to(v',L')$	所测频率/MHz	理论频率/MHz	质量比
			HD^+		
2007	Koelemeij et al. (HHU)[16]	$(0,2)\to(4,3)$	214978560.6(0.5)	214978560.88(7)[62]	–
2016	Biesheuvel et al. (VU)[18]	$(0,2)\to(8,3)$	383407177.38(41)	383407177.150(15)[20]	1836.1526695(53)
2018	Alighanbari et al. (HHU)[63]	$(0,0)_{J=2}\to(0,1)_{J'=3}$	1314935.8280(4)(3)[a]	1314935.8273(10)[b]	1836.1526739(24)
2020	Alighanbari et al. (HHU)[23]	$(0,0)\to(0,1)$	1314925.752910(17)	1314925.752896(18)(61)[b,c]	1836.152673449(24)(25)(13)[d]
2020	Patra et al. (VU)[24]	$(4,2)\to(9,3)$	415264925.5005(12)	415264925.4962(74)[b]	1836.152673406(38)
2021	Kortunov et al. (HHU)[64]	$(0,0)\to(1,1)$	58605052.16424(16)(85)[e]	58605052.1639(5)(13)[b,c]	1836.152673384(11)(31)(55)(12)[f]
2023	Alighanbari et al. (HHU)[17]	$(0,0)\to(5,1)$	259762971.0512(6)(0.00004)[e]	259762971.05091[41]	1836.152673463(10)(35)(1)(6)[f]
			H_2^+		
2024	Schenkel et al. (HHU)[65]	$(1,0)\to(3,2)$	124487032.7(1.5)	124487032.45(6) [40]	1836.152665(53)
			CODATA推荐值		
2014	CODATA group[66]	CODATA 2014			1836.15267389(17)
2018	CODATA group[22]	CODATA 2018			1836.15267343(11)
2022	CODATA group[g]	CODATA 2022			1836.152673426(32)

注: [a] 第一个误差为统计误差, 第二个为系统误差; [b] 来自Korobov, 是该实验文章的共同作者; [c] 第一个误差来自理论, 第二个来自CODATAk 2018基本物理常数; [d] 第一个误差来自实验, 第二个来自理论, 第三个来自CODATAk 2018基本物理常数; [e] 第一个误差来自实验, 第二个来自超精细结构理论; [f] 第一个误差来自实验, 第二个来自QED理论, 第三个来自超精细结构理论, 第四个来自CODATA 2018基本物理常数; [g] 来自NIST的基本物理常数表https://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html.

实验室 (Laboratoire Kastler Brossel, LKB) 的Hilico组[15], 中国科学院精密测量科学与技术创新研究院 (Innovation Academy for Precision Measurement Science and Technology, APM) 的童昕组[16]. 在过去 20 年中, 实验的相对精度从 2.3×10^{-9} [16] 提高到 2.3×10^{-12} [17]. 这使得从光谱中提取的质子-电子质量比精度也相应提高. 最初, 实验测得的质子-电子质量比与国际科学数据委员会 (CODATA) 的推荐值一致[16]. 2016 年, Koelemeij 组[18] 测量了 HD^+ $(v,L)=(0,2)\to(8,3)$ 的跃迁频率, 精度为 1.1×10^{-9}, 与 2014 年 Korobov等[19,20] 的理论相一致. 由此定出的质量比 $\mu=1\,836.1526695(53)$, 其精度为 2.9×10^{-9}. 当时, 这个质量比与 CODATA 2010[21] 的推荐值一致, 但精度低了 1 个数量级. 2018 年, Schiller 组[63] 测量了 HD^+纯转动跃迁的超精细劈裂分支 $(0,0)_{J=2}\to(0,1)_{J'=3}$ ①, 精度达 3.8×10^{-10}, 所定的质量比精度为 1.3×10^{-9}, 这比当时的 CODATA 2018[22] 推荐值低 1 个数量级.

随着实验和理论精度的不断提高, 基于氢分子离子 HD^+光谱所定的质量比的精度已经超过了 CODATA 推荐值. 2020 年, Schiller 组和 Koelemeij 组分别测量了 HD^+振转跃迁 $(0,0)\to(0,1)$ [23] 和 $(0,3)\to(9,3)$[24], 相应的精度为 1.5×10^{-11} 和 2.3×10^{-12}. 研究表明, HD^+振转跃迁频率对质量比 $m_{\rm p}/m$ 敏感度较高, 其次是 $m_{\rm d}/m_{\rm p}$ [4]. 其他敏感因子还包括质子电荷半径 $r_{\rm p}$、氘核电荷半径 $r_{\rm d}$ 以及里德伯常数 R_∞. Alighanbari 等[23] 从 HD^+光谱中提取出了一组基本物理常数的组合:

$$R_\infty m(m_{\rm p}^{-1}+m_{\rm d}^{-1})=8\,966.20515050(12)_{\rm exp}\times(12)_{\rm theory}(4)_{\rm CODATA2018}\ 1/{\rm m},\ (HD^+光谱), \tag{1}$$

$$=8966.20515041(41)\ 1/{\rm m},\ ({\rm CODATA\ 2018}), \tag{2}$$

其中 HD^+光谱结果中的第三个误差来自质子电荷半径 $r_{\rm p}$ 和氘核电荷半径 $r_{\rm d}$. 这一常数组合的相对误差是 2.0×10^{-11}, 比相应 CODATA 值小 2.4 倍,

① J 和 J' 分别为超精细劈裂的初态和末态的总角动量.

是当时最精确的基本物理常数测量结果之一. 由于里德伯常数误差较小, 因此 (1) 式中的误差主要来自质量比 $m_{\rm p}/m$ 和 $m_{\rm d}/m$ (或 $m_{\rm d}/m_{\rm p}$). 表 2 列出了不同实验与理论结合测量的质量比组合 $\mathcal{R}=\dfrac{\mu^{\rm pd}}{m}=\dfrac{m_{\rm p}m_{\rm d}}{m(m_{\rm p}+m_{\rm d})}$, 其中 $\mu^{\rm pd}=\dfrac{m_{\rm p}m_{\rm d}}{m_{\rm p}+m_{\rm d}}$ 是质子和氘核的约化质量. 从表中可以看出, 当前 HD^+ 精密光谱测量的 $\mathcal{R}$ 精度优于潘宁阱磁回旋频率测得的电子质量[25]、质子质量[68]和氘核质量[26]的组合, 同时也优于 2018 年 CODATA 推荐值. 然而, 潘宁阱实验与 2023 年 HD^+ $(0,0)\to(5,1)$ 振转跃迁测量结果[17]存在一定偏差, 原因尚不清楚. 文献 [17] 详细分析了质量比组合 $\mathcal{R}$ 的误差来源, 并给出不同来源所导致的误差数值:

$$\mathcal{R}=1223.899228720(7)_{\rm exp}(24)_{\rm theory,rv}(0)_{\rm theory,hfs}(3)_{\rm CODATA2018}, \tag{3}$$

其中实验误差明显小于理论误差, 而最后一个误差来自于 CODATA 2018 推荐的质子电荷半径和里德伯常数的误差. 在理论误差中, 由于超精细劈裂理论精度的提高, 其相应的误差 (第三个误差) 目前可以忽略, 因此理论误差主要来自于振转跃迁频率的计算, 即第二个误差. 将氢分子离子光谱确定的质子-电子质量比结果纳入参考后, CODATA 2022 的质量比推荐值精度较 COATA 2018 有较大的提升, 见表 1 中 CODATA 推荐值比较情况.

轻核少体原子分子结构可以通过束缚态量子电动力学 (QED)理论进行描述, 其能级可以按精细结构常数 ($\alpha\approx1/137$) 的幂级数展开如下:

$$E_{\rm total}=E_{\rm nr}+E_{\rm nuc}+m\alpha^4E^{(4)}+m\alpha^5E^{(5)}+m\alpha^6E^{(6)}+m\alpha^7E^{(7)}+O(\alpha^8), \tag{4}$$

其中 $E_{\rm nr}$ 是通过求解非玻恩-奥本海默近似的库仑三体 (以氢分子离子为例) 薛定谔方程得到的非相对论能级, $E^{(n)}$ 是 $m\alpha^n$ 阶的 QED 修正, $E_{\rm nuc}$ 是原子核效应的贡献. 目前, 应用变分法结合 Hylleraas 基函数, 对于低振转态非相对论能级 $E_{\rm nr}$ 的精度可达 10^{-30} 甚至更高[27–29]. 相对论修正领头项 $E^{(4)}$ 来自 Breit-Pauli 哈密顿量, Zhong 等[30–32]早年将该阶修正计算到了 Hz 甚至更高的精度. Aznabayev 等[33]于 2019 年也将该阶修正精度提升到相当的程度. 辐射修正领头项 $E^{(5)}$ 源于 QED 效应, 包括电子自能、电子反常磁矩、真空极化和延迟光子交换作用, 其中贝特对数项 (Bethe logarithm) 的计算仍然是精密谱计算中的难题. Korobov 和 Zhong 等[34–38]分别独立完成了贝特对数项的计算, 使得 $E^{(5)}$ 修正项的精度达到 10 Hz 量级. QED 修正项 $E^{(6)}$ 包含 $m\alpha^6$ 阶相对论和辐射修正. 2007 年 Korobov 和 Tsogbayar[39]采用 BO 近似计算了 $m\alpha^6$ 阶相对论修正, 将精度提高到了 kHz 量级. $m\alpha^7$ 阶 QED 修正同样包含电子自能、电子反常磁矩、真空极化和延迟光子交换作用, 其中电子自能部分包括相对论贝特对数项 (relativistic Bethe logarithm), 其理论和数值计算目前仅限于氢原子、氢分子离子和氦原子. 2014 年, Korobov 等[19,20]完成了氢分子离子 HD^+ 的 $m\alpha^7$ 阶 QED 修正理论, 首次精确计算了 $E^{(7)}$, 从而将 HD^+ 从基态 (0, 0) 到 (1, 0) 的跃迁频率理论精度提高到 4×10^{-11}. 2017 年, Korobov 等[40]考虑了 $m\alpha^6$ 阶绝热修正, 并近似计算了 $m\alpha^8$ 阶的贡献, 进一步将 HD^+ 基态跃迁 $(0,0)\to(1,0)$ 的跃迁频率理论精度提高到 7.6×10^{-12}. 2021 年, 他们根据 CODATA 2018 推荐的物理常数更新了跃迁频率理论值[41].

经过 20 多年的发展, HD^+ 振转光谱理论已经取得显著进展, 目前已经实现了 $m\alpha^7$ 阶 QED 修正的精确计算, 并对 $m\alpha^8$ 阶 QED 修正进行了近似计算. 然而, 目前仅有一组 $m\alpha^6$ 和 $m\alpha^7$ 阶 QED 修正

表 2 基于 HD^+ 中不同的振转跃迁测量定出的质量比组合 $\mathcal{R}$ 之比较[17]

Table 2. Comparison of the combined mass ratio $\mathcal{R}$ determined from the measurements of different rovibrational transitions in HD^+ [17].

年份	振转跃迁	$\mathcal{R}$	相对误差	引文
2020	$(0,0)\to(0,1)$	1223.899228658(23)	1.9×10^{-11}	HHU[23]
2020	$(0,3)\to(9,3)$	1223.899228735(28)	2.3×10^{-11}	VU[67]
2021	$(0,0)\to(0,1)$	1223.899228711(22)	1.8×10^{-11}	HHU[64]
2023	$(0,0)\to(5,1)$	1223.899228720(25)	2.0×10^{-11}	HHU[17]
	—	1223.899228642(37)	3.0×10^{-11}	潘宁阱[25,26,68]
	—	1223.899228723(56)	4.8×10^{-11}	CODATA 2018[22]

的理论数据, 迫切需要进行独立验证. 考虑到精密谱理论和实验工作的复杂性, 独立验证现有理论和实验在原子分子精密光谱领域的研究中具有独特的意义. 近年来, 不时可以发现早期理论和实验工作中的错误或疏漏. 总之, HD^+精密光谱在测量基本物理常数方面具有独特的重要性, 而 HD^+超精细结构理论对于从实验中提取自旋平均的振转跃迁频率至关重要[42]. 此外, 相关实验和理论之间目前存在无法解释的偏差. 本综述将系统介绍 HD^+超精细结构理论.

2 氢分子离子超精细结构的研究历史

氢分子离子 HD^+中, 电子和质子的自旋均为 1/2, 而氘核的自旋为 1, 这使得 HD^+表现出丰富的超精细结构. 实验测量的谱线能够清晰地分辨出不同超精细态之间的跃迁, 其跃迁频率包含了一些谱线劈裂信息, 因此必须借助于相关的理论计算. 此外, 为了从实验光谱中提取与核自旋无关的振转跃迁频率, 需要在理论上提供超精细劈裂数据并对自旋作平均处理.

Dalgarno 和 Patterson[43] 在 20 世纪 60 年代就系统地提出了氢分子离子的超精细结构理论. Babb[44–46] 在 20 世纪 90 年代深入研究了原子核的自旋-轨道相互作用, 当时的理论计算精度还不需要考虑原子核之间的自旋-自旋相互作用. 2006 年, Bakalov 等[47] 研究了自旋相关的 Breit-Pauli 哈密顿量, 获得了相对误差为 $O(\alpha^2)$ 的 HD^+ 超精细结构理论数据, 并提出了以下超精细结构等效哈密顿量:

$$\begin{aligned}
&H_{\rm hfs}\left(\mathrm{HD}^+\right)\\
&=E_1\left(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{s}_{\rm e}\right)+E_2\left(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm p}\right)+E_3\left(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm d}\right)\\
&\quad+E_4(\boldsymbol{I}_{\rm p}\cdot\boldsymbol{s}_{\rm e})+E_5(\boldsymbol{I}_{\rm d}\cdot\boldsymbol{s}_{\rm e})+E_6\{2\boldsymbol{L}^2(\boldsymbol{I}_{\rm p}\cdot\boldsymbol{s}_{\rm e})\\
&\quad-3[(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm p})(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{s}_{\rm e})+(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{s}_{\rm e})(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm p})]\}\\
&\quad+E_7\{2\boldsymbol{L}^2(\boldsymbol{I}_{\rm d}\cdot\boldsymbol{s}_{\rm e})-3[(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm d})(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{s}_{\rm e})\\
&\quad+(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{s}_{\rm e})(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm d})]\}+E_8\{2\boldsymbol{L}^2(\boldsymbol{I}_{\rm p}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm d})\\
&\quad-3[(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm p})(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm d})+(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm d})(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm p})]\}\\
&\quad+E_9\left[\boldsymbol{L}^2\boldsymbol{I}_{\rm d}^2-\frac{3}{2}(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm d})-3(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm d})^2\right],
\end{aligned}\tag{5}$$

这里 $\boldsymbol{L}$ 是总轨道角动量算符, $\boldsymbol{s}_{\rm e}$, $\boldsymbol{I}_{\rm p}$ 和 $\boldsymbol{I}_{\rm d}$ 分别是电子、质子和氘核的自旋角动量算符, $\{E_i\}$ 是超精细结构劈裂系数. 直到 2020 年, Korobov 等[48] 发表了包含完整 $m\alpha^6$ 阶贡献的 HD^+和 H_2^+ 超精细劈裂理论, 并计算了 E_1 系数. 与此同时, Karr 等[49] 对 HD^+的 E_4 和 E_5 进行了计算. 到 2022 年, Haidar 等[50] 完成了 HD^+ 的 E_1, E_6, E_7 的 $m\alpha^6$ 阶及 $m\alpha^7\ln(\alpha)$ 阶的计算.

氢分子离子 HD^+的超精细结构理论已经发展到 $m\alpha^6$ 阶 QED 效应, 除了 E_2 和 E_3, 相应的数值计算也基本完成. 然而, 所有的理论均由 Korobov 团队完成, 缺乏独立的理论验证. 此外, 超精细结构理论与实验结果之间存在一定的偏差. 最近, Patra 等[24] 在 2020 年进行了 $(0,3)\to(9,3)$ 振转跃迁的测量, 发现其中两条超精细劈裂分支之和的测量值与理论值之间存在一定的偏差:

$$f_{\rm hfs,theo\text{-}Korobov}=178247.7(3.3)\ \mathrm{kHz},\tag{6}$$

$$f_{\rm hfs,exp}=178254.4(0.9)\ \mathrm{kHz}.\tag{7}$$

当时的理论仅考虑了 $m\alpha^4$ 阶的 Breit-Pauli 哈密顿量贡献. 然而, 在同一年, Karr 等[49] 考虑了 E_1, E_4 和 E_5, 并获得了新的理论值:

$$f_{\rm hfs,theo\text{-}Karr}=178246.4(1.8)\ \mathrm{kHz}.\tag{8}$$

可以看出, 在考虑部分超精细劈裂系数的 $m\alpha^6$ 阶贡献后, 理论与实验之间的偏差并没有减少, 反而有所增大. 2022 年, Haidar 等[50] 完成了 E_1, E_6 和 E_7 系数的高阶修正计算, 发现理论与实验之间的偏差仍然存在.

氢分子离子另一个重要的同位素是 H_2^+, 其超精细结构理论整体上与 HD^+类似. H_2^+ 与 HD^+之间的区别在于: 1) 质子的自旋为 1/2, 因此不具有电四极矩; 2) H_2^+ 由两个全同的质子组成, 具有交换对称性. 理论上, H_2^+ 超精细劈裂的等效哈密顿量可以表示为[51]:

$$\begin{aligned}
&H_{\rm eff}\left(\mathrm{H}_2^+\right)=\\
&b_{\rm F}(\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{s}_{\rm e})+c_{\rm e}(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{s}_{\rm e})+c_{\rm I}(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{I})+d_1\{2\boldsymbol{L}^2(\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{s}_{\rm e})\\
&-3[(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{I})(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{s}_{\rm e})+(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{s}_{\rm e})(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{I})]\}\\
&+d_2\left[\boldsymbol{L}^2\boldsymbol{I}^2-\frac{3}{2}(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{I})-3(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{I})^2\right].
\end{aligned}\tag{9}$$

为了与 HD^+的等效哈密顿量保持一致, 这里需要将 d_1 和 d_2 乘以 $3(2L-1)(2L+3)$, 以便与文献 [51] 中的定义相匹配. $\boldsymbol{L}$ 是 H_2^+ 的轨道角动量算符, $\boldsymbol{s}_{\rm e}$ 和 $\boldsymbol{I}$ 分别表示电子和两个质子的自旋算符. $b_{\rm F}$ 是电子自旋与原子核自旋之间的接触相互作用系数,

c_e 和 c_I 分别是电子自旋和原子核自旋与轨道角动量之间的自旋-轨道相互作用系数, d_1 是电子和原子核之间的自旋-自旋相互作用张量系数, d_2 是原子核之间的自旋-自旋相互作用张量系数. 1969 年, Jefferts[52] 通过射频光谱实验测量了 H_2^+ 的 30 条超精细劈裂态跃迁谱线, 精度达到 1.5 kHz, 这些测量覆盖了振动量子数 $v = 4$—8 和转动量子数 $L = 1, 2$ 的振转态. 1992 年, Fu 等 [53] 从 H_2 的里德伯态中提取了 H_2^+ 转动态 (0, 1) 的超精细劈裂系数, 精度为 20—29 kHz, 较 Jefferts 的测量结果低了 1 个数量级. 2004 年, Osterwalder 等 [54] 也从 H_2 的里德伯态中提取了 H_2^+ 转动态 (0, 1) 的超精细劈裂系数. 然而, 2004 年的实验结果在 b_F 上的精度比 1992 年的结果低了 1 个数量级, 更严重的是, 两者之间存在 0.2 MHz 的偏差.

自从 Jefferts 在 1969 年发表他们的实验结果以来, 许多理论工作致力于解释 H_2^+ 的超精细结构. 早期的理论基于 BO 近似. Luke[55] 和 McEachran 等 [56] 在 20 世纪 70 年代计算了相关的超精细结构系数, 与实验结果相差约 1 MHz. 从 1991 年到 1992 年, Babb 和 Dalgarno[44,45] 进一步考虑了绝热修正, 使理论与实验之间的差距进一步减小, 例如在 (0, 1) 态上 b_F 的偏差减少到 50 kHz. 2006 年, Korobov 等 [51] 首次采用非 BO 近似的理论, 全面考虑了 Breit-Pauli 自旋相关的哈密顿量, 使得与实验结果的偏差降至 50 kHz 以下. 2009 年, Korobov 等 [57] 考虑了 b_F 的 $m\alpha^6(m/M)$ 阶 QED 效应, 将理论精度提高到 2—3 kHz, 但与实验结果 [52] 仍存在 6—9 kHz 的偏差. 直到 2016 年, 他们重新审视了所有 $m\alpha^6(m/M)$ 阶的贡献, 发现了一个之前未知的与原子核运动相关的二阶微扰修正项 [58]. 在进一步考虑更高阶 (如 $m\alpha^7$ 阶) 的自旋-自旋相互作用接触势的贡献后 [49], 经过近 50 年的努力, 系数 b_F 的理论与实验之间的偏差最终接近到 1 kHz 的实验误差范围内. 随后, 对于自旋-轨道相互作用系数 c_e[48] 和自旋-自旋相互作用张量系数 d_1[59] 也分别考虑了高阶 QED 效应的贡献. 因此, 除 c_I 和 d_2 外, H_2^+ 的其他超精细结构劈裂系数均包括了 $m\alpha^6(m/M)$ 阶 QED 贡献, 其中系数 b_F 甚至考虑了更高阶的 QED 修正.

除了 H_2^+ 和 HD^+, 氢分子离子同位素 D_2^+ 的超精细结构研究也取得了一些成果. 早在 20 世纪 90 年代, Babb[60] 就对 D_2^+ 的超精细劈裂进行了理论计算, 旨在研究氘核的电四极矩. 2013 年, Zhang 等 [61] 采用 Breit-Pauli 哈密顿量对 D_2^+ 的超精细劈裂进行了计算, 并认为当实验精度提高到赫兹水平时, 仅通过 $m\alpha^4$ 阶的超精细劈裂理论就可以更精确地定出氘核的电四极矩.

3 氢分子离子超精细结构理论

根据 NRQED 理论, 氢分子离子超精细劈裂可以用自旋相互作用表示为等效哈密顿量, 如 (5) 式和 (9) 式所示. 在等效哈密顿量中, 每一个超精细劈裂系数都可以展开成 α 的幂次, 具体形式为

$$E_i = E_i^{(4)} + E_i^{(5)} + E_i^{(6)} + O(\alpha^7), \tag{10}$$

其中 $E_i^{(n)}$ 表示 E_i 中 $m\alpha^n$ 阶 QED 修正. $E_i^{(4)}$ 是相对论修正领头项, 来源于 Breit-Pauli 哈密顿量 [69,70]. $E_i^{(5)}$ 是辐射修正的领头项, 起源于电子自能单圈图中的自旋相关部分 [36]. $E_i^{(6)}$ 是相对论次阶项的贡献, 源自 $m\alpha^6$ 阶等效哈密顿量中的自旋相关部分. $O(\alpha^7)$ 表示更高阶 QED 效应的贡献. 通常情况下, 可以将 $E_i^{(4)}\alpha^3$ 视为 $m\alpha^7$ 阶贡献的近似值, 并以此作为理论误差的评估. 在考虑自旋-自旋接触势如 b_F, E_4 和 E_5 时, 需要考虑更高阶的 QED 修正.

本节将系统地介绍氢分子离子的超精细劈裂理论, 依据 QED 修正的阶次进行讨论. 超精细劈裂的自旋相互作用哈密顿量是两体相互作用的总和, 总的哈密顿量可以表示为 $H_{\rm hfs}(H_2^+) = V_{\rm ep} + V_{\rm ep} + V_{\rm pp}$, $H_{\rm hfs}(HD^+) = V_{\rm ep} + V_{\rm ed} + V_{\rm pd}$. 两体相互作用的哈密顿量可以进一步按照 QED 修正的阶次展开为 $V_{ab} = m\alpha^4 V_{ab}^{(4)} + m\alpha^5 V_{ab}^{(5)} + m\alpha^6 V_{ab}^{(6)} + O(\alpha^7)$. 为简便起见, 下文中将省略 $m\alpha^n$ 阶修正的共同系数 $m\alpha^n$.

在理论上, 我们将 QED 修正分为两类: 一类是粒子高速运动所引起的相对论修正, 另一类是包含虚过程的辐射修正, 例如电子产生和吸收虚光子、库仑光子与质子对的产生和吸收等. 原则上, 氢分子离子超精细劈裂的辐射修正表现为电子自旋-轨道相互作用和电子自旋-原子核自旋相互作用的形式. 在考虑电子自能修正时, 电子在外场下的单圈图散射的高能部分包含了电子自旋的贡献. 例如, 参考文献 [36] 中的 (8) 式给出了类氢原子系统

中的 $m\alpha^5$ 阶电子自能贡献:

$$\Delta E_{\rm SE}=\frac{\alpha^3}{3\pi m^2}\left[\ln\alpha^2+\ln 2+\beta\left(n,l\right)-\frac{5}{6}\right]\Delta V-\frac{\alpha^3}{2\pi m^2}\frac{\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}}{r^3}\cdot\boldsymbol{s}_{\rm e}\,. \tag{11}$$

实际上, 这里涉及的与自旋相关的项本质上是 $m\alpha^4$ 阶的电子自旋-轨道相互作用中包含的电子反常磁矩 $\kappa_{\rm e}=(\alpha/\pi)\times0.5+(\alpha/\pi)^2\times(-0.32847\cdots)+\cdots$ [71] 在 $m\alpha^5$ 阶的贡献. 因此, 不需要单独考虑每一阶的电子自旋-轨道相互作用项. 然而, 在引入电子自旋-原子核自旋相互作用以修正超精细劈裂理论的辐射修正时, 需要特别谨慎[49], 详见 3.3 节.

在接下来的讨论中, 氘核、质子和电子的动量算符分别表示为 $\boldsymbol{P}_{\rm d}$, $\boldsymbol{P}_{\rm p}$ 和 $\boldsymbol{P}_{\rm e}$, 质心系坐标分别表示为 $\boldsymbol{R}_{\rm d}$, $\boldsymbol{R}_{\rm p}$ 和 $\boldsymbol{r}_{\rm e}$, 自旋算符分别表示为 $\boldsymbol{I}_{\rm d}$, $\boldsymbol{I}_{\rm p}$ 和 $\boldsymbol{s}_{\rm e}$, 质量分别表示为 $m_{\rm d}$, $m_{\rm p}$ 和 m. 电子的磁矩为 $\mu_{\rm e}=-(1+\kappa_{\rm e})$, 以玻尔磁矩 $\mu_{\rm B}$ 为单位, 其中 $\kappa_{\rm e}$ 是电子的反常磁矩; 质子的磁矩 $\mu_{\rm p}$ 和氘核的磁矩 $\mu_{\rm d}$ 则以原子核磁矩 $\mu_{\rm N}$ 为单位. 氘核的电四极矩表示为 $Q_{\rm d}$. 电子相对于质子或氘核的相对位移为 $\boldsymbol{r}_{\rm p,d}=\boldsymbol{r}_{\rm e}-\boldsymbol{R}_{\rm p,d}$, 而两个原子核之间的相对位移为 $\boldsymbol{R}=\boldsymbol{R}_2-\boldsymbol{R}_1$, 其中原子核 1 可以是质子 ($\rm H_2^+$) 或氘核 ($\rm HD^+$), 原子核 2 则是分子中的另一个原子核. 本文采用原子单位制, 其中 $m=e=\hbar=1$, 但为了公式的清晰表达, 有时会明确写出字母 m. 最后, 电子的电荷数为 $z_{\rm e}=-1$, 而原子核的电荷数为 $Z_{\rm p}=Z_{\rm d}=1$.

3.1 $m\alpha^4$ 阶自旋相关的 Breit-Pauli 哈密顿量

$\rm H_2^+$ 和 $\rm HD^+$的电子-质子相互作用需要分别考虑. 在 $\rm HD^+$中, 仅需处理一对电子-质子相互作用. 而在 $\rm H_2^+$ 中, 则需要考虑两对电子-质子相互作用, 因此必须区分质子 1 和质子 2, 并对它们的相互作用进行求和:

$$\begin{aligned}V_{\rm ep}^{(4)}=&\frac{(1+2\kappa_{\rm e})Z_{\rm p}}{2m^2}\frac{\boldsymbol{r}_{\rm p}\times\boldsymbol{p}_{\rm e}}{r_{\rm p}^3}\cdot\boldsymbol{s}_{\rm e}-\frac{(1+\kappa_{\rm e})Z_{\rm p}}{mm_{\rm p}}\frac{\boldsymbol{r}_{\rm p}\times\boldsymbol{P}_{\rm p}}{\boldsymbol{r}_{\rm p}^3}\cdot\boldsymbol{s}_{\rm e}\\&-\frac{2\mu_{\rm p}-1}{2m_{\rm p}^2}\frac{\boldsymbol{r}_{\rm p}\times\boldsymbol{P}_{\rm p}}{r_{\rm p}^3}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm p}+\frac{\mu_{\rm p}}{mm_{\rm p}}\frac{\boldsymbol{r}_{\rm p}\times\boldsymbol{p}_{\rm e}}{r_{\rm p}^3}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm p}\\&-\frac{8\pi}{3}\frac{\mu_{\rm e}\mu_{\rm p}}{mm_{\rm p}}\delta\left(\boldsymbol{r}_{\rm p}\right)\left(\boldsymbol{s}_{\rm e}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm p}\right)\\&+\frac{\mu_{\rm e}\mu_{\rm p}}{mm_{\rm p}}\frac{r_{\rm p}^2\left(\boldsymbol{s}_{\rm e}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm p}\right)-3\left(\boldsymbol{r}_{\rm p}\cdot\boldsymbol{s}_{\rm e}\right)\left(\boldsymbol{r}_{\rm p}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm p}\right)}{r_{\rm p}^5}.\end{aligned} \tag{12}$$

这些算符可以简化为等效哈密顿量 (9) 或 (5) 式中的超精细劈裂系数. 其中, 第一和第二项代表电子自旋与轨道角动量的相互作用, 分别对应于 $c_{\rm e}^{(4)}$ 或 $E_1^{(4)}$; 第三和第四项则是质子自旋与轨道角动量的相互作用, 分别对应于 $c_{\rm I}^{(4)}$ 或 $E_2^{(4)}$; 第五项表示电子自旋与质子自旋之间的费米接触相互作用, 对应于 $b_{\rm F}^{(4)}$ 或 $E_4^{(4)}$; 最后一项是电子自旋与质子自旋的张量项, 对应于 $d_1^{(4)}$ 或 $E_6^{(4)}$. 关于算符到超精细劈裂系数的转换, 请参考附录中有关角动量代数的内容.

对于 $\rm HD^+$, 还需要考虑电子-氘核之间的相互作用:

$$\begin{aligned}V_{\rm ed}^{(4)}=&\frac{(1+2\kappa_{\rm e})Z_{\rm d}}{2m^2}\frac{\boldsymbol{r}_{\rm d}\times\boldsymbol{p}_{\rm e}}{r_{\rm d}^3}\cdot\boldsymbol{s}_{\rm e}-\frac{(1+\kappa_{\rm e})Z_{\rm d}}{mm_{\rm d}}\frac{\boldsymbol{r}_{\rm d}\times\boldsymbol{P}_{\rm d}}{r_{\rm d}^3}\cdot\boldsymbol{s}_{\rm e}\\&-\frac{1}{m_{\rm d}}\left(\frac{\mu_{\rm d}}{2m_{\rm p}}-\frac{1}{2m_{\rm d}}\right)\frac{\boldsymbol{r}_{\rm d}\times\boldsymbol{P}_{\rm d}}{r_{\rm d}^3}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm d}\\&+\frac{\mu_{\rm d}}{2mm_{\rm p}}\frac{\boldsymbol{r}_{\rm d}\times\boldsymbol{p}_{\rm e}}{r_{\rm d}^3}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm d}-\frac{4\pi}{3}\frac{\mu_{\rm e}\mu_{\rm d}}{mm_{\rm p}}\delta(\boldsymbol{r}_{\rm d})(\boldsymbol{s}_{\rm e}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm d})\\&+\frac{\mu_{\rm e}\mu_{\rm d}}{2mm_{\rm p}}\frac{r_{\rm d}^2\left(\boldsymbol{s}_{\rm e}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm d}\right)-\left(\boldsymbol{r}_{\rm d}\cdot\boldsymbol{s}_{\rm e}\right)\left(\boldsymbol{r}_{\rm d}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm d}\right)}{r_{\rm d}^5}\\&+\frac{Q_{\rm d}}{2}\frac{r_{\rm d}^2\boldsymbol{I}_{\rm d}^2-3\left(\boldsymbol{r}_{\rm d}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm d}\right)^2}{r_{\rm d}^5}.\end{aligned} \tag{13}$$

同样, 这些算符也需要逐一转化为等效哈密顿量 (5) 中的超精细劈裂系数. 具体来说, 第一和第二项表示电子自旋与轨道角动量的相互作用, 对应于 $E_1^{(4)}$; 第三和第四项表示氘核自旋与轨道角动量的相互作用, 对应于 $E_3^{(4)}$; 第五项表示电子自旋与氘核自旋之间的费米接触相互作用, 对应于 $E_5^{(4)}$; 第六项表示电子自旋与氘核自旋的张量相互作用, 对应于 $E_7^{(4)}$; 最后一项表示氘核的电四极矩, 对应于 $E_9^{(4)}$.

对于 $\rm H_2^+$, 两个质子之间的相互作用需要区分质子 1 和质子 2:

$$\begin{aligned}V_{\rm pp}^{(4)}=&-\frac{(2\mu_{\rm p}-Z_{\rm p})Z_{\rm p}}{2m_{\rm p}^2}\left(\frac{-\boldsymbol{R}\times\boldsymbol{P}_1}{R^3}\cdot\boldsymbol{I}_1+\frac{\boldsymbol{R}\times\boldsymbol{P}_2}{R^3}\cdot\boldsymbol{I}_2\right)\\&-\frac{\mu_{\rm p}}{m_{\rm p}^2}\left(\frac{-\boldsymbol{R}\times\boldsymbol{P}_1}{R^3}\cdot\boldsymbol{I}_2+\frac{\boldsymbol{R}\times\boldsymbol{P}_2}{R^3}\cdot\boldsymbol{I}_1\right)\\&-\frac{8\pi}{3}\frac{\mu_{\rm p}^2}{m_{\rm p}^2}\delta(\boldsymbol{R})(\boldsymbol{I}_1\cdot\boldsymbol{I}_2)\\&+\frac{\mu_{\rm p}^2}{m_{\rm p}^2}\frac{R^2\left(\boldsymbol{I}_1\cdot\boldsymbol{I}_2\right)-3(\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{I}_1)(\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{I}_2)}{R^5},\end{aligned} \tag{14}$$

这里第一项和第二项表示质子自旋与轨道的相互作用, 对应于等效哈密顿量 (9) 中的系数 $c_1^{(4)}$; 第三项是质子自旋之间的接触相互作用, 但由于分子中原子核之间接触的几率几乎为零, 因此这一项可以忽略不计; 最后一项是质子自旋之间的张量相互作用, 对应于超精细劈裂系数 $d_2^{(4)}$.

对于 HD^+, 则需要考虑质子-氘核之间的相互作用:

$$\begin{aligned} V_{\rm pd}^{(4)} =& -\frac{(2\mu_{\rm p}-Z_{\rm p})Z_{\rm d}}{2m_{\rm p}^2}\frac{\boldsymbol{R}\times\boldsymbol{P}_{\rm p}}{R^3}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm p}+\frac{\mu_{\rm p}}{m_{\rm p}m_{\rm d}}\frac{\boldsymbol{R}\times\boldsymbol{P}_{\rm d}}{R^3}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm p} \\ &+\frac{Z_{\rm p}}{m_{\rm d}}\left(\frac{\mu_{\rm d}}{2m_{\rm p}}-\frac{Z_{\rm d}}{2m_{\rm d}}\right)\frac{\boldsymbol{R}\times\boldsymbol{P}_{\rm d}}{R^3}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm d} \\ &-\frac{\mu_{\rm d}}{2m_{\rm p}^2}\frac{\boldsymbol{R}\times\boldsymbol{P}_{\rm p}}{R^3}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm d}-\frac{4\pi}{3}\frac{\mu_{\rm p}\mu_{\rm d}}{m_{\rm p}^2}\delta(\boldsymbol{R})(\boldsymbol{I}_{\rm d}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm p}) \\ &+\frac{\mu_{\rm p}\mu_{\rm d}}{2m_{\rm p}^2}\frac{R^2(\boldsymbol{I}_{\rm d}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm p})-3(\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm d})(\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm p})}{R^5} \\ &-\frac{Q_{\rm d}}{2}\frac{R^2\boldsymbol{I}_{\rm d}^2-3(\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{I}_{\rm d})^2}{R^5}, \end{aligned} \tag{15}$$

这里, 第一项和第二项对应于 $E_2^{(4)}$; 第三和第四项对应于 $E_3^{(4)}$; 第五项同样由于原子核之间的接触几率几乎为零, 因此可以忽略不计; 第六项对应于 $E_8^{(4)}$; 最后一项对应于 $E_9^{(4)}$.

3.2 $m\alpha^6$ 阶相对论修正

氢分子离子或反质子氦的超精细劈裂 $m\alpha^6$ 阶相对论修正理论的推导工作始于 2009 年, 由 Korobov 等 [57] 开展. 2018 年, Zhong 等 [72] 导出了氢分子离子 $m\alpha^6$ 阶自旋无关的等效哈密顿量. 2020 年, Korobov 等 [48,73] 导出了完整的 $m\alpha^6$ 阶等效哈密顿量, 除了对 Zhong 等的自旋无关结果进行检验外, 还获得氢分子离子超精细劈裂的 $m\alpha^6$ 阶等效哈密顿量. 氢分子离子超精细劈裂的 $m\alpha^6$ 阶理论一阶微扰包含树图 (tree-level dagrams)、横向单光子交换 (the single trasverse photon exchange) 和海鸥图 (seagull-type interaction) 三部分. 树图部分贡献来自于电子与原子核间交换单光子的费曼图; 横向单光子交换贡献来自于不同顶点间交换横向单光子的延迟修正图; 海鸥图来自于包含海鸥型顶点电子和两个原子核相互作用的费曼图, 是三体相互作用. 费曼图顶点分为电子的树图顶点 1—7、原子核树图顶点 1N—4N 和海鸥顶点 8—10, 分别见于文献 [48] 中的 (6)—(9) 式. 这些顶点在坐标空间的表达式如下:

$$1.\quad \frac{3e}{64m^4}\left\{p_{\rm e}^2,\left[\nabla^2 A_0\right]\right\}-\frac{5e}{128m^4}\left[p_{\rm e}^2,\left[p_{\rm e}^2,A_0\right]\right], \tag{16}$$

$$2.\quad \frac{3e}{32m^4}\left\{p_{\rm e}^2,\boldsymbol{\sigma}\cdot\left[\boldsymbol{E}_{/\!/}\times\boldsymbol{p}\right]_{\rm e}\right\}, \tag{17}$$

$$3.\quad \frac{e}{8m^3}\left\{p_{\rm e}^2,\boldsymbol{p}_{\rm e}\cdot\boldsymbol{A}+\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{p}_{\rm e}\right\}, \tag{18}$$

$$4.\quad \frac{e}{8m^3}\left\{p_{\rm e}^2,\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B}\right\}, \tag{19}$$

$$5.\quad -e\left(\frac{\boldsymbol{p}_{\rm e}}{2m}\boldsymbol{A}+\boldsymbol{A}\frac{\boldsymbol{p}_{\rm e}}{2m}\right), \tag{20}$$

$$6.\quad -\frac{e}{2m}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B}, \tag{21}$$

$$7.\quad -\frac{e}{8m^2}\boldsymbol{\sigma}\cdot(\boldsymbol{p}_{\rm e}\times\partial_t\boldsymbol{A}-\partial_t\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{p}_{\rm e}), \tag{22}$$

$$1{\rm N}.\quad Z_a|e|A_0, \tag{23}$$

$$2{\rm N}.\quad -Z_a|e|\left(\frac{\boldsymbol{P}_a}{2m_a}\boldsymbol{A}+\boldsymbol{A}\frac{\boldsymbol{P}_a}{2m_a}\right), \tag{24}$$

$$3{\rm N}.\quad -\boldsymbol{\mu}_a\cdot\boldsymbol{B}, \tag{25}$$

$$4{\rm N}.\quad \frac{Z_a^2e^2}{2m_a}\boldsymbol{A}^2, \tag{26}$$

$$8.\quad -\frac{e^2}{8m^2}\boldsymbol{\sigma}\cdot(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{E}+\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{A}), \tag{27}$$

$$9.\quad \frac{e^2}{8m^2}\boldsymbol{E}^2, \tag{28}$$

$$10.\quad \frac{e^2}{2m}\boldsymbol{A}^2, \tag{29}$$

这里 $\{A,B\}=AB+BA$ 是反对易符号, $\boldsymbol{p}$ 是电子的动量算符, $\boldsymbol{\sigma}=2\boldsymbol{s}_{\rm e}$ 是电子的自旋角动量的泡利矩阵表示, e 是电子的电荷①, 原子核 a 的电荷表示为 $Z_a|e|$, 标势和矢势与电场强度和磁场强度间的关系为 $\boldsymbol{E}=-\nabla A_0-\partial_t\boldsymbol{A}$, $\boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A}$. 需要指出的是, 电场强度还分为平行电场和垂直电场两部分 $\boldsymbol{E}_{/\!/}=-\nabla A_0$ 和 $\boldsymbol{E}_{\perp}=-\partial_t\boldsymbol{A}$, 且 $\partial_t=\partial/\partial t$.

接下来, 分别介绍氢分子离子超精细劈裂 $m\alpha^6$ 阶相对论修正中的三个部分: 电子自旋-原子核自旋相互作用的标量项、电子自旋-轨道相互作用、以及电子自旋-原子核自旋相互作用的张量项.

3.2.1 电子自旋-原子核自旋相互作用标量项

自旋-自旋标量项的等效哈密顿量来自于树图

① 原子单位中 e 是单位电荷, 注意区分.

横向光子交换的 4-3N 图和 8-1N-3N 图. 将其哈密顿量转化为两体相互作用算符形式, 那么电子自旋与原子核 a 自旋的相互作用为

$$V_{ea}^{\mathrm{ss0(6)}}=\frac{\mu_{\mathrm{e}}\mu_a}{2m^2I_a}\left\{p_{\mathrm{e}}^2,\frac{8\pi}{3}\delta(\boldsymbol{r}_a)\right\}(\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\cdot\boldsymbol{I}_a)-\frac{2\mu_{\mathrm{e}}\mu_a}{3mI_a}\left(\frac{Z_a}{r_a^4}+Z_b\frac{\boldsymbol{r}_a\cdot\boldsymbol{r}_b}{r_a^3r_b^3}\right)(\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\cdot\boldsymbol{I}_a),\tag{30}$$

这里 $\boldsymbol{r}_a$ 和 $\boldsymbol{r}_b$ 分别是电子相对于原子核 a 和 b 的位移矢量, 上标“ss”表示自旋-自旋相互作用, “0”表示标量项, “(6)”表示该项属于 $m\alpha^6$ 阶修正.

(30) 式属于一阶微扰修正, 自旋-自旋标量相互作用的二阶微扰修正为

$$\Delta E_{\mathrm{sec\text{-}ea}}^{\mathrm{ss0(6)}}=2\left\langle H_{\mathrm{B}}Q\left(E_0-H_0\right)^{-1}QH_{ea}^{\mathrm{ss0(4)}}\right\rangle,\tag{31}$$

这里投影算符 $Q=1-|\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|$, Ψ_0 是振转态的波函数; H_{B} 为自旋无关的 Breit-Pauli 哈密顿量:

$$H_{\mathrm{B}}=-\frac{p_{\mathrm{e}}^4}{8m^3}+\frac{1}{8m^2}\sum_a Z_a\delta(\boldsymbol{r}_a),\tag{32}$$

其中第二项对两个原子核求和, $H_{ea}^{\mathrm{ss0(4)}}$ 是 $m\alpha^4$ 阶的自旋-自旋相互作用标量项:

$$H_{ea}^{\mathrm{ss0(4)}}=-\frac{4\pi}{3}\frac{\mu_{\mathrm{e}}\mu_a}{mm_aI_a}\delta(\boldsymbol{r}_a)(\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\cdot\boldsymbol{I}_a).\tag{33}$$

一阶和二阶微扰修正中包含发散算符, 例如 $1/r_a^4$, 需要通过重整化方法 [72] 进行处理. 除了本节讨论的 $m\alpha^6$ 阶相对论修正外, 电子自旋与原子核自旋之间的相互作用标量项还包括 $m\alpha^6$ 阶的辐射修正, 相关细节将在后文中进一步阐述.

3.2.2 电子自旋-轨道相互作用

$m\alpha^6$ 阶的电子-轨道相互作用哈密顿量来源于树图 2-1N 和 3-3N, 以及海鸥图 8-1N-2N 和 4N-5-6. 将其转化为两体相互作用算符后, 电子与原子核 a(包括质子或氘核) 的自旋-轨道相互作用哈密顿量可以表示为

$$\begin{aligned}V_{ea}^{\mathrm{so(6)}}=&-\frac{(3+4\kappa_{\mathrm{e}})Z_a}{16m^4}\left\{p_{\mathrm{e}}^2,\frac{\boldsymbol{r}_a\times\boldsymbol{p}_{\mathrm{e}}}{r_a^3}\right\}\cdot\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\\&+\frac{Z_a}{4m^3m_a}\left\{p_{\mathrm{e}}^2,\frac{\boldsymbol{r}_a\times\boldsymbol{P}_a}{r_a^3}\right\}\cdot\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}+\frac{Z_a^2}{4m^2m_a}\frac{\boldsymbol{r}_a\times\boldsymbol{P}_a}{r_a^4}\cdot\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\\&+\frac{Z_aZ_b}{4m^2m_a}\frac{\boldsymbol{r}_b\times\boldsymbol{P}_a}{r_ar_b^3}\cdot\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}-\frac{Z_aZ_b}{4m^2m_a}\frac{\boldsymbol{r}_a\times\boldsymbol{r}_b}{r_a^3r_b^3}(\boldsymbol{r}_a\cdot\boldsymbol{P}_a)\cdot\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\\&-\frac{Z_a^2}{2m^2m_a}\frac{\boldsymbol{r}_a\times\boldsymbol{p}_{\mathrm{e}}}{r_a^4}\cdot\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}},\end{aligned}\tag{34}$$

式中上标“so”表示自旋-轨道相互作用; $\boldsymbol{r}_a$ 是电子相对原子核 a 的位移矢量; $\boldsymbol{r}_b$ 是电子相对于另一个原子核 b 的位移矢量.

对于 $m\alpha^6$ 阶的电子-轨道相互作用二阶微扰修正, 电子与原子核 a 的相互作用为

$$\begin{aligned}\Delta E_{\mathrm{sec\text{-}ea}}^{\mathrm{so(6)}}=&2\left\langle H_BQ\left(E_0-H_0\right)^{-1}QH_{ea}^{\mathrm{so(4)}}\right\rangle\\&+2\left\langle H_{\mathrm{ret}}Q\left(E_0-H_0\right)^{-1}QH_{ea}^{\mathrm{so(4)}}\right\rangle\\&+\left\langle H_{ea}^{\mathrm{so(4)}}Q\left(E_0-H_0\right)^{-1}QH_{eb}^{\mathrm{so(4)}}\right\rangle^{(1)}\\&+\left\langle H_{ea}^{\mathrm{so(4)}}Q(E_0-H_0)^{-1}QH_{ea}^{\mathrm{so(4)}}\right\rangle^{(1)},\end{aligned}\tag{35}$$

这里, 第三项和第四项的上标“(1)”表示一阶张量; 第一项和第二项是自旋-轨道相互作用的相对论修正; 第三项是原子核 a 与原子核 b 之间的自旋-轨道相互作用的二阶微扰交叉项 (在考虑原子核 b 时会重复出现一次); 最后一项是原子核 a 自身的自旋-轨道相互作用的二阶微扰修正; H_0 是体系的非相对论哈密顿量, 而 H_{ret} 是 Breit-Pauli 哈密顿量中的轨道-轨道相互作用算符:

$$H_{\mathrm{ret}}=\sum_a\frac{Z_a}{2}\frac{p_{\mathrm{e}}^i}{m}\left(\frac{\delta^{ij}}{r_1}+\frac{r_a^ir_a^j}{r_a^3}\right)\frac{P_a^j}{m_a}.\tag{36}$$

电子自旋与原子核 a 的 $m\alpha^4$ 阶自旋-轨道相互作用哈密顿量为 (见 $V_{\mathrm{ep,d}}^{(4)}$):

$$H_{ea}^{\mathrm{so(4)}}=\frac{1+2\kappa_{\mathrm{e}}}{2m^2}\frac{\boldsymbol{r}_a\times\boldsymbol{p}_{\mathrm{e}}}{r_a^3}\cdot\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}-\frac{1+\kappa_{\mathrm{e}}}{mm_a}\frac{\boldsymbol{r}_a\times\boldsymbol{P}_a}{r_a^3}\cdot\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}.\tag{37}$$

在本讨论中, 我们未考虑电子反常磁矩的贡献, 因为该贡献已包含在 $m\alpha^4$ 阶的超精细结构理论中.

3.2.3 电子自旋-原子核自旋相互作用张量项

$m\alpha^6$ 阶的电子自旋与原子核自旋相互作用项源自树图 4-3N 和海鸥图 8-1N-3N, 其中标量项已在 3.2.1 节中讨论过. 接下来将介绍张量项. 考虑电子自旋与原子核 a 自旋之间的相互作用张量项, 可以得到如下表达式:

$$\begin{aligned}V_{ea}^{\mathrm{ss2(6)}}=&\\&\frac{\mu_{\mathrm{e}}\mu_a}{2m^2I_a}\left\{p_{\mathrm{e}}^2,\left[-\frac{r_a^2(\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\cdot\boldsymbol{I}_a)-3(\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\cdot\boldsymbol{r}_a)(\boldsymbol{I}_a\cdot\boldsymbol{r}_a)}{r_a^5}\right]\right\}\\&-\frac{(1+2\kappa_{\mathrm{e}})\mu_{\mathrm{e}}\mu_a}{3mI_a}\left[Z_a\frac{r_a^2(\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\cdot\boldsymbol{I}_a)-3(\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\cdot\boldsymbol{r}_a)(\boldsymbol{I}_a\cdot\boldsymbol{r}_a)}{r_a^6}\right.\\&\left.+Z_b\frac{(\boldsymbol{r}_a\cdot\boldsymbol{r}_b)(\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\cdot\boldsymbol{I}_a)-3(\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\cdot\boldsymbol{r}_a)(\boldsymbol{I}_a\cdot\boldsymbol{r}_b)}{r_a^3r_b^3}\right],\end{aligned}\tag{38}$$

式中上指标中的数字“2”表示二阶张量. 相应的二阶微扰修正为

$$\Delta E^{\mathrm{ss2}(6)}_{\mathrm{sec\text{-}ea}} = 2\left\langle H_{\mathrm{B}} Q\left(E_0-H_0\right)^{-1} Q H^{\mathrm{ss}(4)}_{ea}\right\rangle + 2\left\langle \left(H^{\mathrm{so}(4)}_{ea}+H^{\mathrm{so}(4)}_{eb}\right) Q\left(E_0-H_0\right)^{-1} Q H^{\mathrm{ss2}(4)}_{ea}\right\rangle^{(2)} + 2\left\langle \left(H^{\mathrm{so}(4)}_{ea}+H^{\mathrm{so}(4)}_{eb}\right) Q(E_0-H_0)^{-1} Q H^{\mathrm{soN}(4)}_{ea}\right\rangle^{(2)}, \tag{39}$$

其中 $H^{\mathrm{ss2}(4)}_{ea}$ 是 $m\alpha^4$ 阶电子与原子核 a 之间的自旋-自旋相互作用张量项:

$$H^{\mathrm{ss2}(4)}_{ea} = \frac{\mu_{\mathrm{e}}\mu_a}{2mm_aI_a}\frac{r_a^2\left(\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\cdot\boldsymbol{I}_a\right)-3\left(\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\cdot\boldsymbol{r}_a\right)\left(\boldsymbol{I}_a\cdot\boldsymbol{r}_a\right)}{r_a^5}, \tag{40}$$

而 $H^{\mathrm{soN}(4)}_{ea}$ 是 $m\alpha^4$ 阶的原子核 a 自旋与轨道相互作用项:

$$H^{\mathrm{soN}(4)}_{ea} = \frac{\mu_a}{mI_a}\frac{\boldsymbol{r}_a\times\boldsymbol{p}_{\mathrm{e}}}{r_a^3}\cdot\boldsymbol{I}_a - \frac{\mu_a}{m_aI_a}\left[1-\frac{Z_am_{\mathrm{p}}I_a}{m_a\mu_a}\right]\frac{\boldsymbol{r}_a\times\boldsymbol{P}_a}{r_a^3}\cdot\boldsymbol{I}_a, \tag{41}$$

这里上指标“N”表示原子核.

3.3 更高阶的修正

在超精细结构中, 电子自旋与原子核自旋的相互作用以及电子自旋与轨道的相互作用是主要的贡献因素. 为了提高超精细劈裂的理论精度, 有必要研究其高阶修正.

3.3.1 电子自旋-轨道相互作用

电子自旋-轨道相互作用的高阶辐射修正以电子反常磁矩的形式体现在 $m\alpha^4$ 阶的 Breit-Pauli 哈密顿量中, 具体见 (12) 式和 (13) 式.

电子自旋-轨道相互作用的 $m\alpha^7$ 阶相对论修正可以通过 NRQED 理论导出, 但目前尚缺乏完整的理论框架. 2022 年, Haidar 等 [59] 指出在电子自旋-轨道相互作用 $m\alpha^7$ 阶修正中, 贡献最大的项是 $m\alpha^7\ln\alpha$. 其中, 第一项源自 NRQED 的 FW (Foldy-Wouthuysen) 哈密顿量中的 c_{q^2} 系数与 2N 顶点的费曼图 (见文献 [59] 中的 (27) 式), 其等效势为

$$\mathcal{U}_{q^2} = \frac{\imath Z_a}{8m^3m_a}\boldsymbol{p}_{\mathrm{e}}\times 4\pi\delta(\boldsymbol{r}_a)\boldsymbol{P}_a - \boldsymbol{P}_a\times 4\pi\delta(\boldsymbol{r}_a)\boldsymbol{p}_{\mathrm{e}}]\cdot\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}.$$

另一项源自 c_{Y_2} 系数与 2N 顶点的费曼图 (见文献 [59] 中的 (29) 式), 其等效势为

$$\mathcal{U}_{Y_2} = \frac{\imath Z_a}{2m^4}\left[\boldsymbol{p}_{\mathrm{e}}\times 4\pi\delta(\boldsymbol{r}_a)\boldsymbol{p}_{\mathrm{e}}\right]\cdot\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}.$$

综上所述, $m\alpha^7\ln\alpha$ 阶的一阶微扰修正等效哈密顿量为

$$V^{\mathrm{so}(7\,\ln)}_{ea} = \frac{4}{3}\frac{\alpha}{\pi}\ln\left(\alpha^{-2}\right)\mathcal{U}_{q^2} - \frac{1}{3}\frac{\alpha}{\pi}\ln\left(\alpha^{-2}\right)\mathcal{U}_{Y_2}.$$

另外, $m\alpha^7\ln\alpha$ 阶的二阶微扰贡献为

$$\Delta E^{\mathrm{so}(7)}_{\mathrm{sec\text{-}ea}} = 2\left\langle H^{\mathrm{so}(4)}_{ea} Q\left(E_0-H_0\right)^{-1} Q H^{5\,\ln}\right\rangle, \tag{42}$$

其中 $H^{\mathrm{so}(4)}_{ea}$ 也出现在 $m\alpha^6$ 阶电子自旋-轨道相互作用的二阶微扰修正中, 具体见 (35) 式和 (37) 式. 这里 $H^{5\,\ln}$ 是 $m\alpha^5$ 阶辐射修正中包含 $\ln(\alpha^{-2})$ 项的部分:

$$H^{5\,\ln} = \alpha^3\frac{4}{3}\ln\left(\alpha^{-2}\right)\left[Z_a\delta\left(\boldsymbol{r}_a\right)+Z_b\delta\left(\boldsymbol{r}_b\right)\right]. \tag{43}$$

3.3.2 电子自旋-原子核自旋相互作用标量项

电子自旋-原子核自旋相互作用的标量项的高阶修正主要部分与量子态无关, 例如接触相互作用仅依赖于非相对论波函数中电子与原子核重合几率的平方, 这体现在费米势的 δ 函数期望值中. 因此, 电子自旋-原子核自旋相互作用标量项的高阶修正可以通过氢原子的近似, 从氢原子超精细结构理论中获得. 由于氢原子超精细结构的 QED 修正是已知的 (见文献 [49] 中的 (3)—(5) 式), 因此可以从中提取出费米势的相应系数, 并应用到氢分子离子的超精细结构理论中.

类氢原子基态的超精细劈裂的领头项被称为费米能级 (Fermi energy)[74], 在国际标准单位制中表示为

$$E_{\mathrm{F}} = \frac{8}{3}Z^3\alpha^2cR_\infty\mu_{\mathrm{M}}\frac{m}{m_{\mathrm{p}}}\frac{2I+1}{2I}\left(1+\frac{m}{M}\right)^3, \tag{44}$$

其中 Z 是原子核的电荷, M 是原子核质量, c 是光速, R_∞ 是里德伯常数, μ_{M} 是以 μ_{N} 为单位的原子核磁矩, I 为原子核自旋量子数. 这一能级是 $m\alpha^4$ 阶电子自旋-原子核自旋相互作用标量项在氢原子基态的两个超精细劈裂态之间的能量差. 相应的 QED 修正的表达式如下 [66,75–78]:

$$\Delta E_{\mathrm{hfs}}(\mathrm{QED}) = E_{\mathrm{F}}\Big\{\kappa_{\mathrm{e}}+\frac{3}{2}(Z\alpha)^2+\left(\ln 2-\frac{5}{2}\right)+\frac{\alpha(Z\alpha)^2}{\pi}\Big[-\frac{8}{3}\ln^2(Z\alpha)+\frac{8}{3}\ln(Z\alpha)\Big(\ln 4-\frac{281}{480}\Big) + 16.903\,772\cdots\Big]+0.77099(2)\frac{\alpha^2(Z\alpha)}{\pi}+D^{(4)}(\alpha,Z\alpha)+\cdots\Big\}, \tag{45}$$

其中 $\alpha^4 E_{\rm F}$ 阶修正系数的部分结果为[66,77]

$$D^{(4)}(\alpha,Z\alpha)=\frac{17}{8}(Z\alpha)^4+\alpha(Z\alpha)^3\left[\left(-5\ln 2+\frac{547}{48}\right)\ln(Z\alpha)-2.102\,(3)\right]+\frac{\alpha^2(Z\alpha)^2}{\pi^2}\left[-\frac{4}{3}\ln^2(Z\alpha)+1.278\,001\cdots\ln(Z\alpha)+10\,(2.5)\right]-1.358\,(1.0)\frac{\alpha^3(Z\alpha)}{\pi^2}. \tag{46}$$

该式也包含了更高阶的 $Z\alpha$ 贡献, 在 $\alpha(Z\alpha)^3$ 阶修正中的 $-2.102(3)$ 项中.

除了 QED 修正之外, 还存在原子核修正, 包括原子核反冲修正和原子核结构修正[71,75,77,79]:

$$\Delta E_{\rm S}=\Delta E_{\rm Z}+\Delta E_{\rm R}^{\rm p}+\Delta E_{\rm pol}\,, \tag{47}$$

其中第一项 $\Delta E_{\rm Z}$ 是原子核修正中最大的项, 源自 Zemach 项 (包括辐射修正)[80,81]:

$$\Delta E_{\rm Z}=-2(Z\alpha)m(1+\delta_{\rm Z}^{\rm rad})r_{\rm Z}E_{\rm F}\approx 40\times10^{-6}E_{\rm F}\,, \tag{48}$$

这里 $\delta_{\rm Z}^{\rm rad}=0.015$, $r_{\rm Z}$ 是质子的 Zemach 半径. 第二项 $\Delta E_{\rm R}^{\rm p}=5.8\times10^{-6}E_{\rm F}$ (参考文献 [49] 及其引文) 包括 $(Z\alpha)(m/M)E_{\rm F}$ 阶、$(Z\alpha)^2(m/M)E_{\rm F}$ 阶和 $\alpha(Z\alpha)(m/M)E_{\rm F}$ 阶的核反冲辐射修正. 第三项 $\Delta E_{\rm pol}$ 为质子的核极化修正, 目前有两组不同的计算结果: $1.88(64)\times10^{-6}E_{\rm F}$[79] 和 $1.4(6)\times10^{-6}E_{\rm F}$[82]. 上述原子核修正的讨论仅适用于氢原子, 在氘原子的情况下则有所不同. 由于氘核相比质子是一个更为松散的束缚系统, 其核极化修正贡献为 $240\times10^{-6}E_{\rm F}$ [83], 并且是核修正的主要来源. 同时, Zemach 修正的大小约为 $-100\times10^{-6}E_{\rm F}$ [84].

通过将高精度的超精细劈裂实验值 $E_{\rm hfs}({\rm exp})$ 减去纯 QED 修正 $E_{\rm hfs}({\rm QED})=E_{\rm F}+\Delta E_{\rm hfs}({\rm QED})$, 可以得到一个独立于核模型的量:

$$\Delta E_{\rm hfs}({\rm nucl})=E_{\rm hfs}({\rm exp})-E_{\rm hfs}({\rm QED})\,. \tag{49}$$

通过从中扣除费米能级的值, 可以获得原子核修正项的系数 (见文献 [49] TABLE Ⅰ):

$$\frac{\Delta E_{\rm hfs}({\rm nucl})}{E_{\rm F}}=\begin{cases}-32.616\times10^{-6}, & {\rm H},\\ 138.256\times10^{-6}, & {\rm D}.\end{cases} \tag{50}$$

为了计算氢分子离子中电子自旋与原子核自旋相互作用的标量项的高阶修正, 可以在原子单位下写出费米能级的哈密顿量 (省略了系数 α^2):

$$H_{\rm F}=\frac{4\pi}{3}\frac{m}{M_{\rm p}I}\mu_{\rm M}\delta(\boldsymbol{r})(\boldsymbol{s}_{\rm e}\cdot\boldsymbol{I})\,. \tag{51}$$

这个算符对应于氢分子离子超精细劈裂 $m\alpha^4$ 阶中电子自旋与原子核自旋相互作用的标量项:

$$V_{ea}^{\rm ss0(4)}=\frac{4\pi}{3}\frac{m}{M_{\rm p}I_a}\mu_a\delta(\boldsymbol{r}_a)(\boldsymbol{s}_{\rm e}\cdot\boldsymbol{I}_a)\,. \tag{52}$$

与 (12) 式和 (13) 式中的第 5 项相比, (52) 式仅省去了系数 $\mu_{\rm e}/m=-(1+\kappa_{\rm e})$. 该系数的第一项即为 (52) 式, 而第二项 κ_e 对应于氢原子超精细劈裂 QED 理论中的第一项, 参考 (45) 式. 氢原子超精细劈裂 QED 修正的第二项与 $m\alpha^6$ 阶电子自旋与原子核自旋的标量项 $V_{ea}^{\rm ss0(6)}$ 和 $\Delta E_{\rm sec\text{-}ea}^{\rm ss0(6)}$ 相对应, 详见 (30) 式和 (31) 式. 其余的高阶修正已在文献 [49] 中整理出来, 具体见该文献中的 (12)—(16) 式和 (31) 式:

$$V_{ea}^{\alpha(Z\alpha)}=\left(\ln 2-\frac{5}{2}\right)\alpha^2V_{ea}^{\rm ss0(4)}\,, \tag{53}$$

$$V_{ea}^{\alpha(Z\alpha)^2\ln^2(Z\alpha)}=-\frac{8}{3\pi}\ln^2(\alpha)\,\alpha^3V_{ea}^{\rm ss0(4)}\,, \tag{54}$$

$$V_{ea}^{\rm (ho)}=0.767\times10^{-6}V_{ea}^{\rm ss0(4)}\,, \tag{55}$$

$$V_{\rm ep}^{\rm (nucl)}=-32.616\times10^{-6}V_{\rm ep}^{\rm ss0(4)}\,, \tag{56}$$

$$V_{\rm ed}^{\rm (nucl)}=138.256\times10^{-6}V_{\rm ed}^{\rm ss0(4)}\,. \tag{57}$$

(55)—(57) 式中忽略了态依赖项的贡献. (55) 式中的态依赖贡献中, 最大的项是 $\alpha(Z\alpha)^2\ln(Z\alpha)$, 见 (45) 式中第二行的第一项. 而在 (56) 式和 (57) 式中, 态依赖项的最大贡献为 $(Z\alpha)^2(m/M)E_{\rm F}$ [85], 其余项的贡献在赫兹量级[86]. 因此, 所有的态依赖项可视为相应表达式的理论误差, 也即 H_2^+ 超精细劈裂系数 $b_{\rm F}$ 以及 HD^+超精细劈裂系数 E_4 和 E_5 的高阶修正的理论误差:

$$\begin{aligned}\Delta b_{\rm F}^{\rm (ho)}&\approx0.93\times10^{-6}V_{\rm ep}^{\rm ss0(4)}\,,\\ \Delta E_4^{\rm (ho)}&\approx0.93\times10^{-6}V_{\rm ep}^{\rm ss0(4)}\,,\\ \Delta E_5^{\rm (ho)}&\approx0.93\times10^{-6}V_{\rm ed}^{\rm ss0(4)}\,.\end{aligned} \tag{58}$$

3.3.3 电子自旋-原子核自旋相互作用张量项

Haidar 等[59] 指出, NRQED 理论的 $m\alpha^7\ln(\alpha)$ 阶等效哈密顿量中不包含自旋-自旋张量项, 唯一有贡献的项来自于二阶微扰修正:

$$\delta E_{\text{sec-e}a}^{\text{ss}(7\,\ln)} = 2\left\langle H_{\text{e}a}^{\text{ss}(4)} Q\left(E_0 - H_0\right)^{-1} Q H^{5\,\ln}\right\rangle .$$

4 超精细劈裂数值计算和结果

4.1 数值计算

少体原子分子精密谱的理论框架基于微扰论, 其中零阶能级 E_0 和波函数 Ψ_0 是通过变分法求解非相对论薛定谔方程获得的:

$$H_0\Psi_0 = E_0\Psi_0\,, \tag{59}$$

$$H_0 = \frac{p_{\text{e}}^2}{2m} + \frac{P_a^2}{2m_a} + + \frac{P_b^2}{2m_b} + V\,, \tag{60}$$

$$V = \frac{z_{\text{e}}Z_a}{r_a} + \frac{z_{\text{e}}Z_b}{r_b} + \frac{Z_aZ_b}{R}\,, \tag{61}$$

其中 H_0 是氢分子离子的非相对论哈密顿量, V 是库仑势, a 和 b 分别表示两原子核. 由于库仑三体问题无法解析求解, E_0 和 Ψ_0 通常通过变分法结合 Hylleraas 基函数进行数值计算, 具体细节可参见文献 [27–29].

超精细劈裂 QED 修正的等效哈密顿量的一阶微扰可以在零阶波函数下进行计算. 一般所需的算符矩阵元可以通过解析推导获得 [87–90]. 某些算符可能具有奇异性, 因此需要处理奇异积分 [90]. 由于算符的期望值对应于真实物理量, 因此必须是有限的. 实际计算也表明, 所有的发散项能够相互抵消 [87]. 超精细劈裂 QED 修正的二阶微扰修正项可以采用 Dalgarno-Lewis 方法进行计算 [91,92].

至此, 所有等效哈密顿量的一阶和二阶微扰均可以进行高精度计算. 关于将数值计算结果转化为超精细劈裂系数的具体方法, 可参考附录 A1 和附录 A2. 通过计算超精细劈裂态下等效哈密顿量的矩阵元并对矩阵进行对角化, 就可获得相应的超精细劈裂理论值, 详见下文.

4.2 H_2^+ 超精细结构

H_2^+ 的超精细劈裂系数中, b_{F}, c_{e} 和 d_1 是数值最大的三个系数, 是超精细劈裂的主要来源. 相比之下, 其他两个系数 c_{e} 和 d_2 则小了两个数量级以上. 最新的 b_{F} 结果见于文献 [49] 的表 III 中, 涵盖了 $(v = 0-10, L = 1, 3)$ 的振转态, 其误差范围为 0.7—0.9 kHz. 系数 c_{e} 和 d_1 的最新结果则分别列于文献 [59] 的表 III 和表 IV 中, 其中 c_{e} 仅有 $(v = 0,\ 4—6,\ L = 1)$ 和 $(v = 0—1, L = 2)$ 的结果, 误差在 0.10—0.15 kHz 之间, 而 d_1 则仅有 $(v = 0, 4—6, L = 1)$ 的结果, 误差范围为 11—17 Hz. 系数 c_{I} 和 d_2 分别对应于原子核的自旋-轨道和自旋-自旋相互作用张量项, 仅考虑了 $m\alpha^4$ 阶的 Breit-Pauli 哈密顿量, 其误差已远小于其他三个系数的误差. 因此, 这两个系数不需要考虑高阶效应. 表 3 列出了一些振转态的超精细劈裂系数, 其中 $(v = 7—8, L = 1)$ 振转态目前仅有 b_{F} 的理论数据, 而 c_{e}, c_{I}, d_1 和 d_2 尚未有结果发表. 需要指出的是, 1969 年 Jefferts 实验测量所采用的等效哈密顿量与 (9) 式略有不同:

$$H_{\text{eff}} = b(\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{s}_{\text{e}}) + cI^z s_{\text{e}}^z + d(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{s}_{\text{e}}) + f(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{I})\,, \tag{62}$$

其中缺少了原子核自旋间相互作用的张量系数 d_2, 并且拟合得到的系数 c_{e} 的符号也不正确. 这里的系数与 (9) 式中的系数之间存在如下转换关系:

$$b = b_{\text{F}} - c/3\,,\quad c = d_1\,,\quad d = c_{\text{e}}\,,\quad f = c_{\text{I}}\,. \tag{63}$$

1995 年, Babb[46] 对 Jefferts 的实验数据进行了重新拟合, 得到了 c_{e} 的值, 精确到 2 位有效数字, 误差为 1.5 kHz, 具体结果见表 3.

总之, 对于 H_2^+ 的等效哈密顿量的超精细劈裂系数, b_{F} 的实验精度最高, 而理论在考虑 $m\alpha^6$ 阶及更高阶效应后也达到了相当的精度 [49]. 从表 3 可以看出, b_{F} 的理论值与实验值相符合, 从而验证了关于系数 b_{F} 的理论在氢分子离子超精细劈裂中的正确性. 为了进一步提高 b_{F} 的精度, 理论上需要考虑 $m\alpha^7$ 阶甚至 $m\alpha^8$ 阶的修正. 关于 c_{e} 和 d_1 系数的 $m\alpha^6$ 阶以及 $m\alpha^7\ln(\alpha)$ 阶修正的研究已由 Haidar 等 [59] 完成, 包括 $(v = 4—6, L = 1)$ 振转态的数值计算. 由于 c_{I} 和 d_2 系数较小, 采用 $m\alpha^4$ 阶理论已完全足够, 并且理论值与实验值之间的误差已经小于实验误差 [51].

对于 H_2^+, 可以采用以下角动量耦合方案. 由于超精细劈裂系数中 b_{F} 的数值最大, 可以首先将电子自旋 $\boldsymbol{s}_{\text{e}}$ 与原子核自旋 $\boldsymbol{I}$ 耦合, 得到总自旋 $\boldsymbol{F}$. 然后, 总自旋 $\boldsymbol{F}$ 再与轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 耦合, 最终形成总角动量 $\boldsymbol{J}$:

$$\boldsymbol{I} = \boldsymbol{I}_1 + \boldsymbol{I}_2\,,\quad \boldsymbol{F} = \boldsymbol{I} + \boldsymbol{s}_{\text{e}}\,,\quad \boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{F}\,. \tag{64}$$

根据泡利不相容原理, 两个质子不可能处于相同的量子态, 同时需要满足交换对称性. 当两个质子自旋相反时, 它们的总自旋量子数 I 为 0, 这意味着它们的转动量子数相同, 因此总的轨道角动量

L 必然是偶数. 而当两个质子自旋相同时, 它们的总自旋量子数 I 为 1, 表示它们的角动量不同, 导致总角动量 L 为奇数. Karr 等 [93] 在 2008 年给出了 H_2^+ 角动量参数 (I,F,J) 的可能取值, 详见表 4. 因此, 可以用 $|FJ\rangle$ 来表示 H_2^+ 超精细劈裂态的角动量波函数. 当 L 为偶数时, $I=0$, 等效哈密顿量中只有一项不为零:

$$H_{\rm hfs}=c_{\rm e}\left(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{s}_{\rm e}\right)=\frac{c_{\rm e}}{2}\left(\boldsymbol{J}^2-\boldsymbol{L}^2-\boldsymbol{s}_{\rm e}^2\right). \tag{65}$$

经计算得知, 在这种情况下存在两个超精细劈裂能级, 分别为

$$\begin{aligned}E_{\rm hfs}\left(F=1/2,J=L-1/2\right)&=-\frac{L+1}{2}c_{\rm e},\\ E_{\rm hfs}\left(F=1/2,J=L+1/2\right)&=\frac{L}{2}c_{\rm e}.\end{aligned} \tag{66}$$

对于转动量子数为 $L=0$ 的态, 不存在超精细劈裂, 仅有一个能级. 当 L 是奇数时, 最多有 6 个超精细劈裂态:

$$\begin{aligned}&|F=3/2,J=L+3/2\rangle,\\ &|F=3/2,J=L+1/2\rangle,\\ &|F=1/2,J=L+1/2\rangle,\end{aligned} \tag{67}$$

表 3 H_2^+ 等效哈密顿量 (9) 中的超精细劈裂系数, 单位为 kHz. 每个振转态的第一行是理论值, 随后是实验值. d_1 和 d_2 需要乘以因子 $3(2L-1)(2L+3)$ 才能与文献 [51] 中的值匹配

Table 3. The hyperfine splitting coefficients in the effective Hamiltonian of H_2^+, as appeared in Eq. (9), in units of kHz. The first line of each rovibrational state is for the theoretical values, followed by the experimental ones. d_1 and d_2 need to be multiplied by $3(2L-1)(2L+3)$ to match the values in Ref. [51].

L	v	$b_{\rm F}$	$c_{\rm e}$	$c_{\rm I}$	d_1	d_2
1	0	922 930.1(9)[a]	42 417.32(15)[b]	–41.673[d]	8566.174(17)[b]	–19.837[d]
		922 940(20)[53]	42 348(29)[53]	–3(15)[53]	8550.6(1.7)[53]	
		923.16(21)[54]				
1	4	836 728.7(8)[a]	32 655.32(11)[b]	–35.826[c]	6537.386(13)[b]	–16.414[c]
		836 729.2(8)[52]	32 636[52]	–34(1.5)[e]	6535.6[52]	
1	5	819 226.7(8)[a]	30 437.80(11)[b]	–34.148[c]	6080.400(12)[b]	–15.531[c]
		819 227.3(8)[52]	30 421[52]	–33(1.5)[e]	6078.7[52]	
1	6	803 174.5(7)[a]	28 280.95(10)[b]	–32.385[c]	5637.627(11)[b]	–14.633[c]
		803 175.1(8)[52]	28 266[52]	–31(1.5)[e]	5636.0[52]	
1	7	788 507.5(7)[a]				
		788 507.9(8)[52]	26 156[52]	–29(1.5)[e]	5204.9[52]	
1	8	775 171.2(7)[a]				
		775 172.0(8)[52]	24 080[52]	–27(1.5)[e]	4782.2[52]	

注: [a] 包含高阶修正的贡献, 来自文献[49]; [b] 包含高阶修正的贡献, 来自文献[59]; [c] 仅计算领头项 $m\alpha^4$ 阶的Breit-Pauli哈密顿量的贡献, 误差为相应值乘以 $\alpha^2\approx5.3\times10^{-5}$, 来自文献[51]; [d] 仅计算领头项 $m\alpha^4$ 阶的Breit-Pauli哈密顿量的贡献, 误差为相应值乘以 $\alpha^2\approx5.3\times10^{-5}$, 来自文献[30]; [e] 由Babb于1995年重新拟合实验数据获得, 来自文献[46].

表 4 H_2^+ 在特定的转动量子数 L 下, 可能具有的不同总自旋量子数 F 和总角动量量子数 J 的值. n 是相应的超精细劈裂态的数目, 见文献 [93] 表 I

Table 4. Possible values of different total spin quantum number F and total angular momentum quantum number J that H_2^+ may have under specific rotational quantum number L. n is the number of corresponding hyperfine splitting states, see Table I in Ref. [93].

L	$s_{\rm e}$	I	F	J	n
0	1/2	0	1/2	1/2	1
1	1/2	1	1/2	1/2, 3/2	5
			3/2	1/2, 3/2, 5/2	
偶	1/2	0	1/2	$L-1/2, L+1/2$	2
奇	1/2	1	1/2	$L-1/2, L+1/2$	6
			3/2	$L-3/2, L-1/2, L+1/2, L+3/2$	

$$|F=3/2, J=L-1/2\rangle,$$
$$|F=1/2, J=L-1/2\rangle,$$
$$|F=3/2, J=L-3/2\rangle. \tag{68}$$

图 1 显示了 $L=1$ 和 $L=3$ 两种情况下的超精细劈裂示意图, $L=1$ 时仅有 5 个超精劈裂态. 通过角动量耦合理论计算等效哈密顿量 $H_{\rm eff}$ 的矩阵元, 得到 $H_{\rm eff}$ 在超精细劈裂态下的矩阵:

$$\tilde{H}_{\rm hfs}=\begin{pmatrix}\mathcal{A}&0&0&0&0&0\\0&\mathcal{B}&\mathcal{C}&0&0&0\\0&\mathcal{C}&\mathcal{D}&0&0&0\\0&0&0&\mathcal{E}&\mathcal{F}&0\\0&0&0&\mathcal{F}&\mathcal{G}&0\\0&0&0&0&0&\mathcal{H}\end{pmatrix}, \tag{69}$$

其中

$$\mathcal{A}=\frac{b_{\rm F}}{2}+\frac{L}{2}\left[c_{\rm e}+2c_{\rm I}-(2L-1)\left(2d_1+d_2\right)\right], \tag{70}$$

$$\mathcal{B}=\frac{b_{\rm F}}{2}+\frac{L-3}{6}\left(c_{\rm e}+2c_{\rm I}\right)+\frac{1}{2}\left(L+3\right)\times\left(2L-1\right)\left(2d_1+d_2\right), \tag{71}$$

$$\mathcal{C}=\frac{\sqrt{L\left(2L+3\right)}}{3}\left(c_{\rm e}-c_{\rm I}\right)-\frac{1}{2}\left(2L-1\right)\times\sqrt{L\left(2L+3\right)}\left(d_1-d_2\right), \tag{72}$$

$$\mathcal{D}=-b_{\rm F}-\frac{L}{6}\left(c_{\rm e}-4c_{\rm I}\right), \tag{73}$$

$$\mathcal{E}=\frac{b_{\rm F}}{2}-\frac{L+4}{6}\left(c_{\rm e}+2c_{\rm I}\right)+\frac{1}{2}\left(L-2\right)\times\left(2L+3\right)\left(2d_1+d_2\right), \tag{74}$$

$$\mathcal{F}=\frac{\sqrt{(L+1)\left(2L-1\right)}}{3}\left(c_{\rm e}-c_{\rm I}\right)+\frac{1}{2}\left(2L+3\right)\times\sqrt{(2L-1)\left(L+1\right)}\left(d_1-d_2\right), \tag{75}$$

$$\mathcal{G}=-b_{\rm F}+\frac{L+1}{6}\left(c_{\rm e}-c_{\rm I}\right), \tag{76}$$

$$\mathcal{H}=\frac{b_{\rm F}}{2}-\frac{L+1}{2}\left[c_{\rm e}+2c_{\rm I}+(2L+3)(2d_1+d_2)\right]. \tag{77}$$

请注意, 根据之前的定义, 需要将 d_1 和 d_2 乘以系数 $3(2L-1)(2L+3)$, 以与文献 [93] 中 (12)—(19) 式保持一致. 此外, 非对角元对应于总角动量 J 相同但总自旋 F 不同的情况.

H_2^+ 超精细劈裂理论值可以通过对角化矩阵 $\tilde{H}_{\rm hfs}$ 获得. 表 5 列出了超精细劈裂态之间跃迁频率的理论值和实验值, 它们在 1.2—1.6 个标准误差范围内一致. 可能的偏差来源是 $c_{\rm e}$ 系数的 $m\alpha^7$ 修正的非对数项计算中的近似所致.

综上所述, H_2^+ 超精细劈裂理论中关于系数 $b_{\rm F}$ 的部分已经得到高精度验证, 但关于 $c_{\rm e}$ 和 d_1 的部分仍存在理论与实验结果不一致的情况, 可能需要更精确地计算自旋-轨道 $m\alpha^7$ 阶修正中的非对数项.

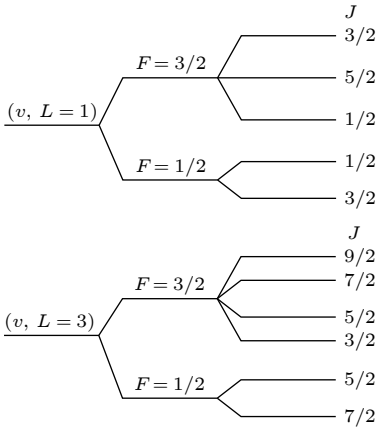

图 1 氢分子离子 H_2^+ 振转态 $(v, L=1,3)$ 的超精细劈裂示意图

Fig. 1. Hyperfine structure of hydrogen molecular ion H_2^+ rovibrational states $(v, L=1,3)$.

4.3 HD$^+$超精细结构

HD$^+$超精细劈裂系数已列于表 6 中, 其中仅包括实验涉及的振转态 (v, L):(0, 0), (0, 1), (1, 1), (6, 1), (0, 3), (9, 3) 的结果. HD$^+$超精细劈裂系数 Breit-Pauli 哈密顿量的贡献可参考引文 [47] 的 TABLE II, 其中数值最大的三个系数分别为 E_4, E_5 和 E_1, 分别对应电子自旋-质子自旋相互作用的标量项、电子自旋-氘核自旋相互作用的标量项和电子自旋-轨道角动量的相互作用项. 其次是 E_6 和 E_7, 比 E_1 小 1 个量级以上, 分别对应电子自旋-质子自旋相互作用的张量项和电子自旋-氘核自旋相互作用的张量项; 其他系数 E_2, E_3, E_8 和 E_9 比 E_1 小 4 个量级以上. E_1 的 $m\alpha^6$ 阶理论和计算由 Korobov 及其合作者完成, 详见引文 [48] 的 TABLE III. E_4 和 E_5 的 $m\alpha^6$ 阶修正计算由 Karr 等完成, 详见引文 [49] 的 TABLE V. E_6 和 E_7 的 $m\alpha^6$ 阶和 $m\alpha^7\ln(\alpha)$ 阶 QED 理论和计算由 Haidar 等完成, 详见引文 [50] 的 TABLE II 和 TABLE III. E_1 的 $m\alpha^7\ln(\alpha)$ 阶 QED 计算结果列于引文 [50] 的 TABLE I. 表 6 还列出了振转态 $(1,0)$ 超精细劈裂自旋-轨道角动量相互作用耦合系数 E_1, E_6 和 E_7 的实验值. 对于这三个系数, 实验值与理论值的偏差在 2.0—3.3 标准差范围内, 属于合理范围.

表 5 H_2^+ 在振转态 $(v=4—8, L=1)$ 下, 超精细劈裂态 (F,J) 之间的跃迁频率理论和实验结果比较, 单位为 MHz. 第一行是 Korobov 等[58] 计算的理论值; 第二行中的实验值来源于文献 [52]. 对于 $v=4—6$ 的跃迁 $(1/2,3/2)—(1/2,1/2)$, 理论值已于 2022 年得到更新[59], 相应的实验值取自引文 [94]

Table 5. Comparison of theoretical and experimental transition frequencies between hyperfine states of H_2^+ in rovibrational state $(v=4—8, L=1)$, in MHz. The first row shows the theoretical values calculated by Korobov et al.[58]; the experimental values in the second row are from the Ref. [52]. For transitions $(F,J)=(1/2,3/2)—(1/2,1/2)$ for $v=4—6$, the theoretical values were updated in 2022[59], and the corresponding experimental values are cited from Ref. [94].

v	$\left(\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right)-\left(\frac{3}{2},\frac{5}{2}\right)$	$\left(\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right)-\left(\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right)$	$\left(\frac{1}{2},\frac{3}{2}\right)-\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$	$\left(\frac{3}{2},\frac{5}{2}\right)-\left(\frac{1}{2},\frac{3}{2}\right)$	$\left(\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right)-\left(\frac{1}{2},\frac{3}{2}\right)$
4	5.7202	74.0249	15.371316(56)[a]	1270.5504	1276.2706
	5.721	74.027	15.371407(2)[b]	1270.550	1276.271
5	5.2576	68.9314	14.381453(52)[a]	1243.2508	1248.5084
	5.258	68.933	14.381513(2)[b]	1243.251	1248.509
6	4.8168	63.9879	13.413397(48)[a]	1218.1538	1222.9706
	4.817	63.989	13.413460(2)[b]	1218.154	1222.971
7	4.3948	59.1626	12.4607	1195.1558	1199.5506
	4.395	59.164	12.461	1195.156	1199.551
8	3.9892	54.4238	11.5172	1174.1683	1178.1576
	3.989	54.425	11.517	1174.169	1178.159

注: [a] 来自引文[59]的理论值; [b] 来自引文[94]的实验值.

表 6 实验涉及的 HD^+振转态超精细劈裂系数, 单位 kHz. 振转态 (0, 1) 的系数 E_1, E_6 和 E_7 实验值 (第二个条目) 由 Haidar 等[50] 从实验数据[23] 中提取

Table 6. Hyperfine coefficients for rovibrational states of HD^+, in kHz. Experimental values (the second entry) of coefficients E_1, E_6 and E_7 for rovibrational state (0, 1) were extracted by Haidar et al. in Ref. [50] from experimental data[23].

(v, L)	(0, 0)	(0, 1)	(1, 1)	(6, 1)	(0, 3)	(9, 3)
E_1[50]		31985.41(12)	30280.74(11)	22643.89(8)	31628.10(11)	18270.85(6)
		31984.9(1)				
E_2[47]		–31.345(8)	–30.463(8)	–25.356(7)	–30.832(8)	–21.304(6)
E_3[47]		–4.809(1)	–4.664(1)	–3.850(1)[a]	–4.733(1)	–3.225(1)
E_4[49]	925394.2(9)	924567.7(9)	903366.5(8)	816716.1(8)	920480.0(9)	775706.1(7)
E_5[49]	142287.56(8)	142160.67(8)	138910.27(8)	125655.51(7)	141533.07(8)	119431.93(7)
E_6[50]		8611.299(18)	8136.859(17)	6027.925(13)	948.5421(20)	538.9991(12)
		8611.17(5)				
E_7[50]		1321.7960(28)	1248.9624(27)	925.2072(20)	145.5969(3)	82.7250(2)
		1321.72(4)				
E_8[47]		–3.057(1)	–2.945(1)	–2.369(1)[a]	–0.335	–0.219
E_9[50]		5.660(1)	5.653(1)	5.204(1)[a]	0.612	0.501

注: [a] 未见于文献中, 由本文作者计算.

对于 HD^+, 最强的超精细劈裂系数是电子与质子的自旋-自旋相互作用标量项 E_4, 其次是电子与氘核的自旋-自旋相互作用标量项 E_5, 而电子自旋-轨道相互作用所对应的系数 E_1 比 E_5 小 5 倍. 因此, 较为合理的角动量耦合方式是

$$\boldsymbol{F}=\boldsymbol{s}_{\rm e}+\boldsymbol{I}_{\rm p}\,,\quad \boldsymbol{S}=\boldsymbol{F}+\boldsymbol{I}_{\rm d}\,,\quad \boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}\,. \tag{78}$$

与 H_2^+ 类似, 对于振转态 (v, L), 可以列出可能的超精细劈裂态 $|FSJ\rangle$ (详见表 7), 计算 HD^+的等效哈密顿量 (5) 的矩阵元, 然后对矩阵进行对角化, 即可获得相应振转态的超精细劈裂值.

从表 7 中可知, 一个 HD^+振转态对应多个超精细劈裂态. 图 2 是 HD^+振转态 $(v, L\geqslant 2)$ 的超精细劈裂图示. 当 $L=0$ 时有 4 个超精细劈裂态, 分别对应 $(F,S):(0,1),(1,0),(1,1),(1,2)$ 分支各有一个超精细劈裂态的情况; $L=1$ 时有 10 个超精细劈裂态, 其中 $(F,S)=(1,2)$ 分支较 $L\geqslant 2$ 的情况少了 $J=L-2$ 和 $J=L-1$ 两个超精细劈裂态; $L\geqslant 2$

时有 12 个超精细劈裂态, 见图 2. 考虑到选择定则 $\Delta F=0$, $\Delta S=0$ 且 $\Delta J=0,\pm1$, 两个振转态间的跃迁光谱具有复杂的超精细结构. 以 $(v,L)=(0,0)\to(0,1)$ 为例, 该跃迁具有 32 个超精细劈裂[23]. 表 8 列出了部分超精劈裂跃迁频率的理论值和实验值. 从表中可以看出, 仅有部分跃迁频率的偏差在 1 个标准差以内, 例如 $(0,0)\to(1,1)$ 超精细劈裂 $12\to16$ 间的跃迁频率和 $(0,0)\to(0,1)$ 超精细劈裂 $19\to21$ 间的跃迁频率. 大部分跃迁频率的理论和实验之间的偏差在 2—5 个标准差之间, 部分跃迁的理论和实验之间的偏差大于 5 个标准差, 少部分甚至达到 9 个标准差. Haidar 等在文献 [50] 中指

表 7 HD$^+$振转态 $(v,\ L)$ 可能具有的总自旋角动量 F 和总角动量 J 的值

Table 7. Possible total spin angular momentum F and total angular momentum J values for HD$^+$ rotational state $(v,\ L)$.

L	F	S	J
L	0	1	$L-1, L, L+1$
	1	0	L
		1	$L-1, L, L+1$
		2	$L-2, L-1, L, L+1, L+2$

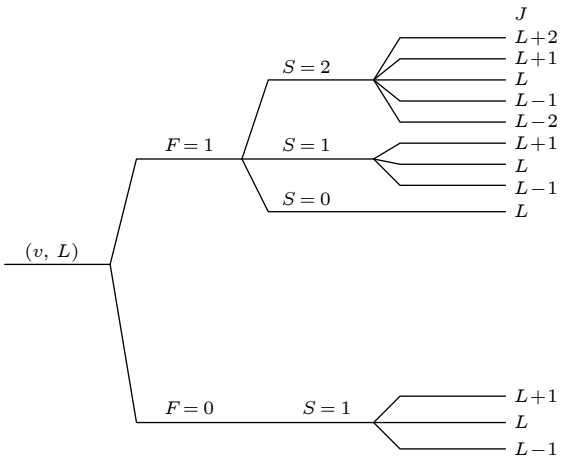

图 2 氢分子离子 HD$^+$振转态 $(v, L\geqslant2)$ 的超精细劈裂示意图

Fig. 2. Hyperfine structure of hydrogen molecular ion HD$^+$ rovibrational states $(v, L\geqslant2)$.

表 8 HD$^+$超精细劈裂跃迁频率 f_{ij} 的理论值和实验值比较, 单位 kHz. $f_{ij}=f_j-f_i$, 这里 f_i 是振转跃迁 $(v,L)\to(v',L')$ 光谱的第 i 个超精细劈裂峰, 参考实验文献 [23, 24, 64]. $\Delta_{ij}=f_{ij}^{\rm exp}-f_{ij}^{\rm theor}$ 是实验与理论之间的偏差, $\sigma_{\rm c}=\{[u(f_{ij}^{\rm exp})]^2+[u(f_{ij}^{\rm theor})]^2\}^{1/2}$ 是实验与理论值之间的标准误差, 这里 $u(f)$ 表示 f 的相对误差

Table 8. Comparison between experimental and theoretical results for some hyperfine intervals, in kHz. $f_{ij}=f_j-f_i$, where f_i is the i-th hyperfine component of rovibrational transition $(v,L)\to(v',L')$, see Refs. [23, 24, 64]. $\Delta_{ij}=f_{ij}^{\rm exp}-f_{ij}^{\rm theor}$ is the deviation between experimental and theoretical frequencies, and $\sigma_{\rm c}=\{[u(f_{ij}^{\rm exp})]^2+[u(f_{ij}^{\rm theor})]^2\}^{1/2}$ is the standard deviation, with $u(f)$ being the relative uncertainty in f.

i	$FSJ\to F'S'J'$	j	$FSJ\to F'S'J'$	$f_{ij}^{\rm exp}$	$f_{ij}^{\rm theor}$ [50]	Δ_{ij}	Δ_{ij}/σ_c
			$(v=0,L=0)\longrightarrow(v'=0,L'=1)$ $f_{ij}^{\rm exp}$ 来自引文[23]				
12	122→121	14	100→101	2434.211(75)	2434.465(23)	–0.254	–3.2
12	122→121	16	011→012	31074.752(43)	31074.102(56)	–0.350	–4.9
12	122→121	19	122→123	43283.419(54)	43284.10(12)	–0.677	–5.0
12	122→121	20	122→122	44944.338(72)	44945.289(64)	–0.951	–9.8
12	122→121	21	111→112	44996.486(61)	44997.14(11)	–0.652	–5.3
14	100→101	16	011→012	6939.541(66)	6939.636(42)	–0.095	–1.2
14	100→101	19	122→123	1949.208(47)	1948.63(11)	–0.423	–3.2
14	100→101	20	122→122	20810.127(88)	20810.823(63)	–0.696	–6.5
14	100→101	21	111→112	20862.275(79)	20862.673(91)	–0.398	–3.3
16	011→012	19	122→123	12209.667(41)	12209.994(72)	–0.327	–4.0
16	011→012	20	122→122	13870.586(62)	13871.187(42)	–0.601	–7.9
16	011→012	21	111→112	13922.734(49)	13923.037(51)	–0.303	–4.3
19	122→123	20	122→122	1660.919(70)	1661.19(10)	–0.274	–2.2
19	122→123	21	111→112	1713.067(59)	1713.042(25)	0.025	0.4
20	122→122	21	111→112	52.148(6)	51.850(75)	0.298	2.8
			$(v=0,L=0)\longrightarrow(v'=1,L'=1)$ $f_{ij}^{\rm exp}$ 来自引文[64]				
12	122→121	16	122→123	41294.06(32)	41293.66(12)	0.40	1.2
			$(v=0,L30)\longrightarrow(v'=9,L'=3)$ $f_{ij}^{\rm exp}$ 来自引文[24]				
$F=0$	014→014	$F=1$	125→125	178254.4(9)	178245.89(28)	8.5	9.0

出, 纯转动跃迁 $(0,0)\to(0,1)$ (见表 8 第一部分) 的理论和实验之间的偏差可以由系数 E_1, E_6 和 E_7 的误差来解释. 同时, 如果将系数的理论误差依据纯转动跃迁 $(0,0)\to(0,1)$ 进行移动, 则会使振动跃迁 $(0,0)\to(1,1)$ 的偏差从 0.4 kHz 增大到 0.9 kHz. 另外, 移动后的理论误差将影响 H_2^+ 的系数 c_e, 导致理论偏离实验数据[59]. Haidar 等[50] 认为这些偏差是当前不同实验间存在不一致所导致的. 尽管如此, 鉴于目前仅有 Korobov 及其合作者进行了氢分子离子超精细结构理论计算, 独立检验他们的工作是至关重要的.

5 结 论

本文系统回顾了氢分子离子超精细结构理论的发展历程和现状. 根据 NRQED 理论, 氢分子离子超精细结构理论在早期 Breit-Pauli 哈密顿量基础上已经发展到了 $m\alpha^6$ 阶水平, 并包含了 $m\alpha^7\ln(\alpha)$ 阶的自旋-轨道相互作用、电子自旋-原子核自旋的张量项. 此外, 通过采用氢原子近似, 还将电子自旋-原子核自旋标量项考虑到更高阶的修正. H_2^+ 超精细劈裂系数以及超精细劈裂跃迁频率的理论与实验结果符合较好, 但在 HD^+超精细劈裂跃迁频率上存在一定偏差. 实验与理论之间的差异可能来自实验方面, 也可能是由于电子自旋-轨道相互作用的 $m\alpha^7$ 阶非对数项近似所至. 虽然目前有多个实验组在进行相关研究, 但不同实验测量的跃迁不尽相同, 因此有必要对同一跃迁进行重复测量. 在理论方面, 独立检验 Korobov 小组的结果是必不可少的; 另外, 超精细劈裂 $m\alpha^7$ 阶的完整理论仍然是有可能采用 NRQED 实现的.

作为少体原子分子精密谱的一部分, 氢分子离子精密谱的研究也致力于探索标准模型的界限. 从目前的理论和实验结果来看, 即使存在一些不能解释的偏差, 也没有确切的证据表明这是新物理的效应. 这有待于未来更高精度实验和更高阶理论的探索.

感谢新不伦瑞克大学严宗朝教授对稿件的修改, 感谢中国科学院精密测量科学与技术创新研究院 (APM) 史庭云研究员对稿件的建议和指导; 感谢黄冈师范学院周挽平副教授对辐射修正的讨论; 感谢 APM 童昕研究员、管桦研究员、高克林研究员和中国科学技术大学胡水明教授对精密谱理论长期的支持.

附 录A 超精细劈裂的角动量代数

A1 一阶微扰算符[59]

在等效哈密顿量如 (9) 式和 (5) 式中, 每一自旋相互作用都对应于一阶微扰算符. 所有的算符可以归纳为两个一阶张量或两个二阶张量的标量积:

$$\mathcal{U}_i^{(n)}=\boldsymbol{T}_i^{(n)}\cdot\boldsymbol{U}^{(n)},\quad n=1,2 \tag{A1}$$

其中 n 代表张量的阶数, $\boldsymbol{T}_i^{(n)}$ 作用到空间波函数上, $\boldsymbol{U}^{(n)}$ 作用到自旋波函数上.

对于一阶张量, $\mathcal{U}_i^{(1)}$ 可以表示为等效哈密顿量中的超精细劈裂系数 $\mathcal{C}_i^{(1)}$. 根据 Wigner-Eckart 定理, 有

$$\mathcal{C}_i^{(1)}(v,L)=\frac{\left\langle vL\|\boldsymbol{T}_i^{(1)}\|vL\right\rangle}{\langle L\|\boldsymbol{L}\|L\rangle}=\frac{\left\langle vL\|\boldsymbol{T}_i^{(1)}\|vL\right\rangle}{\sqrt{L(L+1)(2L+1)}}, \tag{A2}$$

式中分子部分是相应算符在空间波函数下的不可约期待值.

对于二阶张量, 以 H_2^+ 电子自旋-原子核自旋相互作用张量项为例, 其自旋部分的算符是一个二阶张量:

$$U_\mu^{(2)}=\{\boldsymbol{s}_e\otimes\boldsymbol{I}\}_\mu^{(2)}=\frac{3}{2}\left[\frac{1}{2}\left(s_e^iI^j+s_e^jI^i\right)-\frac{\delta^{ij}}{3}(\boldsymbol{s}_e\cdot\boldsymbol{I})\right]_\mu^{(2)}, \tag{A3}$$

这里 $\boldsymbol{I}=\boldsymbol{I}_1+\boldsymbol{I}_2$ 是总的原子核自旋. 由 Wigner-Eckart 定理和下面的式子

$$\begin{aligned}&(\boldsymbol{L}\otimes\boldsymbol{L})^{(2)}\cdot(\boldsymbol{s}_e\otimes\boldsymbol{I})^{(2)}=\\&\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2}}\left[(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{s}_e)(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{I})+(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{I})(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{s}_e)-\frac{2}{3}\boldsymbol{L}^2(\boldsymbol{s}_e\cdot\boldsymbol{I})\right],\end{aligned} \tag{A4}$$

可以得到相应的超精细劈裂系数:

$$\begin{aligned}\mathcal{C}_i^{(2)}&=-\frac{1}{2\sqrt{6}}\frac{\left\langle vL\|\boldsymbol{T}_i^{(2)}\|vL\right\rangle}{\left\langle L\|(\boldsymbol{L}\otimes\boldsymbol{L})^{(2)}\|L\right\rangle}\\&=-\frac{\left\langle vL\|\boldsymbol{T}_i^{(2)}\|vL\right\rangle}{2\sqrt{L(L+1)(2L-1)(2L+1)(2L+3)}}.\end{aligned} \tag{A5}$$

A2 二阶微扰算符[48]

氢分子离子振转态 (v,L) 超精细劈裂中二阶微扰修正可以表示为如下一般形式:

$$\begin{aligned}\Delta E_{ab}=\Big\langle vLSJM\Big|&\left(\boldsymbol{S}_a^{k_a}\cdot\boldsymbol{O}_a^{k_a}\right)Q(E_0\\&-H_0)^{-1}Q\left(\boldsymbol{S}_b^{k_b}\cdot\boldsymbol{O}_b^{k_b}\right)\Big|vLS'JM\Big\rangle,\end{aligned} \tag{A6}$$

其中 $\boldsymbol{O}_a^{k_a}$ 等是作用到空间波函数的 k_a 阶不可约张量算符, $\boldsymbol{S}_a^{k_a}$ 等是作用到自旋波函数的 k_a 阶不可约张量算符. $|vLSJM\rangle$ 是一个纯超精细劈裂态, 其中 $\boldsymbol{S}$ 是总自旋算符, $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$ 是总的角动量算符. Korobov 在文章 [48] 中展示了如何将一个二阶微扰项转化为不可约张量表示, 即首先将其表示为不可约的空间轨道算符和自旋算符的标量积.

A2.1 不可约张量积约化

应用张量积的变换公式 (参考文献 [95] 第 3 章 3.3.2 节 (11) 式):

$$\left\{\left\{\boldsymbol{A}^{k_1}\otimes\boldsymbol{B}^{k_1}\right\}^{(0)}\otimes\left\{\boldsymbol{C}^{k_2}\otimes\boldsymbol{D}^{k_2}\right\}^{(0)}\right\}_0^{(0)}$$
$$=\sum_k\frac{\Pi_k}{\Pi_{k_1k_2}}\left\{\left\{\boldsymbol{A}^{k_1}\otimes\boldsymbol{C}^{k_2}\right\}^{(k)}\otimes\left\{\boldsymbol{B}^{k_1}\otimes\boldsymbol{D}^{k_2}\right\}^{(k)}\right\}_0^{(0)},\tag{A7}$$

其中 $\Pi_{n_1n_2\cdots}=\sqrt{(2n_1+1)(2n_2+1)\cdots}$, 可得

$$\begin{aligned}&\left(\boldsymbol{S}_a^{k_a}\cdot\boldsymbol{O}_a^{k_a}\right)Q\left(E_0-H_0\right)^{-1}Q\left(\boldsymbol{S}_b^{k_b}\cdot\boldsymbol{O}_b^{k_b}\right)\\=&\left(-1\right)^{k_a+k_b}\Pi_{k_ak_b}\left\{\left\{\boldsymbol{S}^{k_a}\otimes\boldsymbol{O}^{k_a}\right\}^{(0)}\right.\\&\left.\otimes\left\{Q\left(E_0-H_0\right)^{-1}Q\boldsymbol{O}_b^{k_b}\cdot\boldsymbol{S}_b^{k_b}\right\}^{(0)}\right\}_0^{(0)}\\=&\left(-1\right)^{k_a+k_b}\sum_k\Pi_k\left\{\boldsymbol{T}^{(k)}\otimes\boldsymbol{U}^{(k)}\right\}_0^{(0)}\\=&\sum_k\left(-1\right)^{k_a+k_b+k}\boldsymbol{T}^{(k)}\cdot\boldsymbol{U}^{(k)}.\end{aligned}\tag{A8}$$

这里自旋张量算符 $\boldsymbol{U}_{\mathrm{M}}^{(k)}=\left\{\boldsymbol{S}_a^{k_a}\otimes\boldsymbol{S}_b^{k_b}\right\}_{\mathrm{M}}^{(k)}$, 坐标张量算符为

$$\boldsymbol{T}_{\mathrm{M}}^{(k)}=\left\{\boldsymbol{Q}_a^{k_a}\otimes Q\left(E_0-H_0\right)^{-1}Q\boldsymbol{Q}_b^{k_b}\right\}_{\mathrm{M}}^{(k)}.\tag{A9}$$

因此, 二阶微扰项可以表示为 $\Delta E_{ab}=\sum_k\Delta E_{ab}^{(k)}$, 其中

$$\begin{aligned}\Delta E_{ab}^{(k)}=&\left(-1\right)^{k_a+k_b+k}\left\langle vLSJM\left|\left(\boldsymbol{T}^{(k)}\cdot\boldsymbol{U}^{(k)}\right)\right|vLS'JM\right\rangle\\=&\left(-1\right)^{k_1+k_2+k}\frac{\left\langle vL\left\|\boldsymbol{T}^{(k)}\right\|vL\right\rangle}{\left\langle L\left\|\boldsymbol{L}^{(k)}\right\|L\right\rangle}\\&\times\left\langle vLSJM\left|\left(\boldsymbol{L}^{(k)}\cdot\boldsymbol{U}^{(k)}\right)\right|vLS'JM\right\rangle,\end{aligned}\tag{A10}$$

且 $\boldsymbol{L}^{(0)}=\mathbb{I}$, $\boldsymbol{L}^{(1)}=\boldsymbol{L}$, $\boldsymbol{L}^{(2)}=\{\boldsymbol{L}\otimes\boldsymbol{L}\}^{(2)}$, 等等. 对于纯角动量耦合的矩阵元, 可以进一步作如下展开 [参考文献 [96] (4.22) 式]:

$$\begin{aligned}&\left\langle vLSJM\right|\left(\boldsymbol{L}^{(k)}\cdot\boldsymbol{U}^{(k)}\right)\left|vLS'JM\right\rangle=\\&\left(-1\right)^{L+S+J}\begin{Bmatrix}L&L&k\\S'&S&J\end{Bmatrix}\left\langle L\left\|\boldsymbol{L}^{(k)}\right\|L\right\rangle\left\langle S\left\|\boldsymbol{U}^{(k)}\right\|S'\right\rangle.\end{aligned}\tag{A11}$$

这里不可约自旋算符矩阵元可以在自旋算符确定后计算. 对于张量 $\boldsymbol{T}^{(k)}$, 其超精细劈裂系数为 (见下面 (A20) 式)

$$\mathcal{C}_{ab}^{(k)}=\left(-1\right)^{k_a+k_b+k}=\left(-1\right)^{k_1+k_2+k}\frac{\left\langle vL\left\|\boldsymbol{T}^{(k)}\right\|vL\right\rangle}{\left\langle L\left\|\boldsymbol{L}^{(k)}\right\|L\right\rangle}.\tag{A12}$$

A2.2 不可约自旋算符

对于电子自旋 $\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}$-轨道角动量相互作用算符间的二阶微扰项,

$$\begin{aligned}&\boldsymbol{U}^{(0)}=\left\{\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\otimes\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\right\}_0^{(0)}=-\frac{1}{\sqrt{3}}\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\cdot\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}=-\frac{\sqrt{3}}{4},\\&\boldsymbol{U}^{(1)}=\left\{\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\otimes\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\right\}_\mu^{(1)}=-\frac{1}{\sqrt{2}}\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}},\quad\boldsymbol{U}^{(2)}=0.\end{aligned}\tag{A13}$$

对于电子自旋 $\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}$-轨道角动量算符与原子核自旋 $\boldsymbol{I}_a$-轨道角动量间的二阶微扰:

$$\boldsymbol{U}^{(0)}=\left\{\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\otimes\boldsymbol{I}_a\right\}_0^{(0)}=-\frac{1}{\sqrt{3}}\left(\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\cdot\boldsymbol{I}_a\right),\tag{A14}$$

$$\boldsymbol{U}^{(1)}=\left\{\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\otimes\boldsymbol{I}_a\right\}_\mu^{(1)}=-\frac{\imath}{\sqrt{2}}\left[\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\times\boldsymbol{I}_a\right],\tag{A15}$$

$$\boldsymbol{U}^{(1)}=\left\{\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\otimes\boldsymbol{I}_a\right\}_\mu^{(2)}=\sqrt{\frac{3}{2}}\left[\frac{1}{2}(s_{\mathrm{e}}^iI_a^j+s_{\mathrm{e}}^jI_a^i)-\frac{\delta^{ij}}{3}(\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\cdot\boldsymbol{I}_a)\right]_\mu^{(2)}.\tag{A16}$$

对于电子自旋 $\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}$-轨道角动量算符与电子自旋-原子核自旋张量算符 $\left[\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\otimes\boldsymbol{I}_a\right]^{(2)}$, 有

$$\begin{aligned}\boldsymbol{U}^{(1)}=&\left\{\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\otimes\left\{\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\otimes\boldsymbol{I}_a\right\}^{(2)}\right\}_\mu^{(1)}\\=&\frac{\sqrt{5}}{3}\left\{\left\{\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\otimes\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\right\}^{(0)}\otimes\boldsymbol{I}_a\right\}_\mu^{(1)}+\frac{\sqrt{5}}{3}\left\{\left\{\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\otimes\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\right\}^{(1)}\otimes\boldsymbol{I}_a\right\}_\mu^{(1)}\\=&-\frac{\sqrt{15}}{12}\boldsymbol{I}_a-\imath\frac{\sqrt{15}}{12}\left[\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\times\boldsymbol{I}_a\right],\end{aligned}\tag{A17}$$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{U}^{(2)}=&\left\{\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\otimes\left\{\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\otimes\boldsymbol{I}_a\right\}^{(2)}\right\}_\mu^{(2)}=\frac{\sqrt{5}}{3}\left\{\left\{\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\otimes\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\right\}^{(1)}\otimes\boldsymbol{I}_a\right\}_\mu^{(2)}\\=&-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2}}\left\{\boldsymbol{s}_{\mathrm{e}}\otimes\boldsymbol{I}_a\right\}_\mu^{(2)},\end{aligned}\tag{A18}$$

$$\boldsymbol{U}^{(3)}=0.\tag{A19}$$

A2.3 轨道算符的约化矩阵元

(A10) 式中的轨道空间算符的矩阵元可以进一步展开. 对于作用到轨道波函数的算符 $\boldsymbol{T}^{(k)}$, 可以将其分解为不同的项, 每一项对应的中间态具有一个相应的角动量量子数 L'. 对于氢分子离子超精细劈裂所涉及到的相互作用, k_a 或 k_b 必定有一个是 1. 因此 L'的可能值是 $L'=L,L\pm1$, 见 (A20) 式. 对于确定的 L', 算符 $\boldsymbol{T}^{(k)}(L')$ 的约化矩阵元可以用文献 [95] 第 13 章 13.1.3 节 (10) 式进行展开:

$$\begin{aligned}\left\langle vL\left\|\boldsymbol{T}^{(k)}\left(L'\right)\right\|vL\right\rangle=&\left(-1\right)^k\Pi_k\begin{Bmatrix}k_a&k_b&k\\L&L&L'\end{Bmatrix}\\&\times\sum_{n\neq0}\frac{\left\langle vL\|\boldsymbol{O}_a^{k_a}\|v_nL'\right\rangle\left\langle v_nL'\|\boldsymbol{O}_b^{k_b}\|vL\right\rangle}{E_0-E_n}.\end{aligned}\tag{A20}$$

将 (A20) 式的求和在 $L'=L-1,L,L+1$ 的情况分别定义为 a_-, a_0 和 a_+, 即

$$a_-=-\frac{1}{\Pi_L^2}\sum_{n\neq0}\frac{\left\langle vL\left\|\boldsymbol{O}_a^{k_a}\right\|v_nL-1\right\rangle\left\langle v_nL-1\left\|\boldsymbol{O}_b^{k_b}\right\|vL\right\rangle}{E_0-E_n},\tag{A21}$$

$$a_0=-\frac{1}{\Pi_L^2}\sum_{n\neq0}\frac{\left\langle vL\left\|\boldsymbol{O}_a^{k_a}\right\|v_nL\right\rangle\left\langle v_nL\left\|\boldsymbol{O}_b^{k_b}\right\|vL\right\rangle}{E_0-E_n},\tag{A22}$$

$$a_+=-\frac{1}{\Pi_L^2}\sum_{n\neq0}\frac{\left\langle vL\left\|\boldsymbol{O}_a^{k_a}\right\|v_nL+1\right\rangle\left\langle v_nL+1\left\|\boldsymbol{O}_b^{k_b}\right\|vL\right\rangle}{E_0-E_n},\tag{A23}$$

则与 $\Delta E_{ab}^{(k)}$ 相对应的超精细劈裂系数为

$$\begin{aligned}\mathcal{C}_{ab}^{(k)}=&\left(-1\right)^{k_a+k_b}\frac{\Pi_L^2\Pi_k}{\left\langle L\left\|\boldsymbol{L}^{(k)}\right\|L\right\rangle}\left[-\begin{Bmatrix}k_a&k_b&k\\L&L&L-1\end{Bmatrix}a_-\right.\\&\left.+\begin{Bmatrix}k_a&k_b&k\\L&L&L\end{Bmatrix}a_0-\begin{Bmatrix}k_a&k_b&k\\L&L&L+1\end{Bmatrix}a_+\right].\end{aligned}\tag{A24}$$

参考文献

[1] Liu C P 2020 *Quantum Chemistry* (Beijing: Science Press) p98 (in Chinese) [刘成卜 2020 量子化学 (北京: 科学出版社) 第 98 页]

[2] Zeng J Y 2007 *Quantum Mechanics* (Vol. 1) (Beijing: Science Press) p473 (in Chinese) [曾谨言 2007 量子力学 (第 1 版) (北京: 科学出版社) 第 473 页]

[3] Wing W H, Ruff G A, Lamb W E, Spezeski J J 1976 *Phys. Rev. Lett.* **36** 1488

[4] Schiller S, Korobov V 2005 *Phys. Rev. A* **71** 032505

[5] Liu J, Salumbides E J, Hollenstein U, Koelemeij J C J, Eikema K S E, Ubachs W, Merkt F 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 174306

[6] Sprecher D, Liu J, Jungen C, Ubachs W, Merkt F 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 111102

[7] Cheng C F, Hussels J, Niu M, Bethlem H, Eikema K, Salumbides E, Ubachs W, Beyer M, Hölsch N, Agner J, Merkt F, Tao L G, Hu S M, Jungen C 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 013001

[8] Tao L G, Liu A W, Pachucki K, Komasa J, Sun Y, Wang J, Hu S M 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 153001

[9] Liu Q H, Tan Y, Cheng C F, Hu S M 2023 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** 27914

[10] Wang L M, Yan Z C 2018 *Phys. Rev. A* **97** 060501

[11] Puchalski M, Komasa J, Pachucki K 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 253001

[12] Blythe P, Roth B, Fröhlich U, Wenz H, Schiller S 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 183002

[13] Koelemeij J C J, Noom D W E, de Jong D, Haddad M A, Ubachs W 2012 *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **107** 1075

[14] Karr J P, Bielsa F, Valenzuela T, Douillet A, Hilico L, Korobov V I 2007 *Can. J. Phys.* **85** 497

[15] Zhang Y, Zhang Q Y, Bai W L, Ao Z Y, Peng W C, He S G, Tong X 2023 *Phys. Rev. A* **107** 043101

[16] Koelemeij J C J, Roth B, Wicht A, Ernsting I, Schiller S 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 173002

[17] Alighanbari S, Kortunov I V, Giri G S, Schiller S 2023 *Nat. Phys.* **19** 1263

[18] Biesheuvel J, Karr J P, Hilico L, Eikema K S E, Ubachs W, Koelemeij J C J 2016 *Nat. Commun.* **7** 10385

[19] Korobov V I, Hilico L, Karr J P 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 103003

[20] Korobov V I, Hilico L, Karr J P 2014 *Phys. Rev. A* **89** 032511

[21] Mohr P J, Taylor B N, Newell D B 2012 *Rev. Mod. Phys.* **84** 1527

[22] Tiesinga E, Mohr P J, Newell D B, Taylor B N 2021 *Rev. Mod. Phys.* **93** 025010

[23] Alighanbari S, Giri G S, Constantin F L, Korobov V I, Schiller S 2020 *Nature* **581** 152

[24] Patra S, Germann M, Karr J P, Haidar M, Hilico L, Korobov V I, Cozijn F M J, Eikema K S E, Ubachs W, Koelemeij J C J 2020 *Science* **369** 1238

[25] Köhler F, Sturm S, Kracke A, Werth G, Quint W, Blaum K 2015 *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **48** 144032

[26] Rau S, Heiße F, Köhler-Langes F, Sasidharan S, Haas R, Renisch D, Düllmann C E, Quint W, Sturm S, Blaum K 2020 *Nature* **585** 43

[27] Korobov V I 2000 *Phys. Rev. A* **61** 064503

[28] Yan Z C, Zhang J Y, Li Y 2003 *Phys. Rev. A* **67** 062504

[29] Li H, Wu J, Zhou B L, Zhu J M, Yan Z C 2007 *Phys. Rev. A* **75** 012504

[30] Zhong Z X, Yan Z C, Shi T Y 2009 *Phys. Rev. A* **79** 064502

[31] Zhong Z X, Zhang P P, Yan Z C, Shi T Y 2012 *Phys. Rev. A* **86** 064502

[32] Zhang P P, Zhong Z X, Yan Z C, Shi T Y 2016 *Phys. Rev. A* **93** 032507

[33] Aznabayev D T, Bekbaev A K, Korobov V I 2019 *Phys. Rev. A* **99** 012501

[34] Korobov V I 2004 *Phys. Rev. A* **70** 012505

[35] Korobov V I 2006 *Phys. Rev. A* **73** 024502

[36] Korobov V I 2012 *Phys. Rev. A* **85** 042514

[37] Korobov V I, Zhong Z X 2012 *Phys. Rev. A* **86** 044501

[38] Zhong Z X, Yan Z C, Shi T Y 2013 *Phys. Rev. A* **88** 052520

[39] Korobov V I, Tsogbayar T 2007 *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **40** 2661

[40] Korobov V I, Hilico L, Karr J P 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 233001

[41] Korobov V I, Karr J P 2021 *Phys. Rev. A* **104** 032806

[42] Koelemeij J C J 2022 *Mol. Phys.* **120** e2058637

[43] Dalgarno A, Patterson T N, B S W 1960 *Proc. R. Soc. A* **259** 100

[44] Babb J F, Dalgarno A 1991 *Phys. Rev. Lett.* **66** 880

[45] Babb J F, Dalgarno A 1992 *Phys. Rev. A* **46** R5317

[46] Babb J F 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 4377

[47] Bakalov D, Korobov V I, Schiller S 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 243001

[48] Korobov V I, Karr J P, Haidar M, Zhong Z X 2020 *Phys. Rev. A* **102** 022804

[49] Karr J P, Haidar M, Hilico L, Zhong Z X, Korobov V I 2020 *Phys. Rev. A* **102** 052827

[50] Haidar M, Korobov V I, Hilico L, Karr J P 2022 *Phys. Rev. A* **106** 042815

[51] Korobov V I, Hilico L, Karr J P 2006 *Phys. Rev. A* **74** 040502

[52] Jefferts K B 1969 *Phys. Rev. Lett.* **23** 1476

[53] Fu Z W, Hessels E A, Lundeen S R 1992 *Phys. Rev. A* **46** R5313

[54] Osterwalder A, Wüest A, Merkt F, Jungen C 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 11810

[55] Luke S K 1969 *Astrophys. J.* **156** 761

[56] McEachran R, Veenstra C, Cohen M 1978 *Chem. Phys. Lett.* **59** 275

[57] Korobov V I, Hilico L, Karr J P 2009 *Phys. Rev. A* **79** 012501

[58] Korobov V I, Koelemeij J C J, Hilico L, Karr J P 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 053003

[59] Haidar M, Korobov V I, Hilico L, Karr J P 2022 *Phys. Rev. A* **106** 022816

[60] Babb J F 1998 *Current Topics in Physics* (Vol. 2) (Singapore: World Scientific) pp531–540

[61] Zhang P P, Zhong Z X, Yan Z C 2013 *Phys. Rev. A* **88** 032519

[62] Korobov V I 2006 *Phys. Rev. A* **74** 052506

[63] Alighanbari S, Hansen M G, Korobov V I, Schiller S 2018 *Nat. Phys.* **14** 555

[64] Kortunov I V, Alighanbari S, Hansen M G, Giri G S, Korobov V I, Schiller S 2021 *Nat. Phys.* **17** 569

[65] Schenkel M R, Alighanbari S, Schiller S 2024 *Nat. Phys.* **20** 383

[66] Mohr P J, Newell D B, Taylor B N 2016 *Rev. Mod. Phys.* **88** 035009

[67] Germann M, Patra S, Karr J P, Hilico L, Korobov V I, Salumbides E J, Eikema K S E, Ubachs W, Koelemeij J C J 2021 *Phys. Rev. Res.* **3** L022028

[68] Heiße F, Köhler-Langes F, Rau S, Hou J, Junck S, Kracke A, Mooser A, Quint W, Ulmer S, Werth G, Blaum K, Sturm S 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 033001

[69] Stone A P 1961 *Proc. Phys. Soc., London* **77** 786
[70] Stone A P 1963 *Proc. Phys. Soc., London* **81** 868
[71] Volkov S 2018 *Phys. Rev. D* **98** 076018
[72] Zhong Z X, Zhou W P, Mei X S 2018 *Phys. Rev. A* **98** 032502
[73] Haidar M, Zhong Z X, Korobov V I, Karr J P 2020 *Phys. Rev. A* **101** 022501
[74] Bethe H A, Salpeter E E 1957 *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms* (New York, NY: Springer Berlin Heidelberg) pp109–111
[75] Kinoshita T 1990 *Quantum Electrodynamics* (Singapore: World Scientific) pp580–586
[76] Kinoshita T, Nio M 1996 *Phys. Rev. D* **53** 4909
[77] Eides M I, Grotch H, Shelyuto V A 2007 *Theory of Light Hydrogenic Bound States* (Berlin: Springer Berlin Heidelberg) pp217–231
[78] Mondéjar J, Piclum J H, Czarnecki A 2010 *Phys. Rev. A* **81** 062511
[79] Carlson C E, Nazaryan V, Griffioen K 2008 *Phys. Rev. A* **78** 022517
[80] Zemach A C 1956 *Phys. Rev.* **104** 1771
[81] Karshenboim S G 1997 *Phys. Lett. A* **225** 97
[82] Faustov R, Martynenko A 2002 *Eur. Phys. J. C* **24** 281
[83] Friar J L, Payne G L 2005 *Phys. Rev. C* **72** 014002
[84] Friar J, Sick I 2004 *Phys. Lett. B* **579** 285
[85] Bodwin G T, Yennie D R 1988 *Phys. Rev. D* **37** 498
[86] Karshenboim S G 2005 *Phys. Rep.* **422** 1
[87] Yan Z C, Drake G W F 1994 *Can. J. Phys.* **72** 822
[88] Yan Z C, Drake G 1996 *Chem. Phys. Lett.* **259** 96
[89] Korobov V I 2002 *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **35** 1959
[90] Harris F E, Frolov A M, Smith V H 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 6323
[91] Dalgarno A, Lewis J T 1955 *Proc. R. Soc. A* **233** 70
[92] Lewis M L, Serafino P H 1978 *Phys. Rev. A* **18** 867
[93] Karr J P, Bielsa F, Douillet A, Gutierrez J P, Korobov V I, Hilico L 2008 *Phys. Rev. A* **77** 063410
[94] Menasian S C, Dehmelt H G 1973 *Bull. Am. Phys. Soc.* **18** 408
[95] Varshalovich D A, Moskalev A N, Khersonskii V K 1988 *Quantum Theory of Angular Momentum* (Singapore: World Scientific) pp79,484
[96] Lindgren I, Morrison J 1982 *Atomic Many-Body Theory* (Berlin: Springer Berlin Heidelberg) pp91,93

SPECIAL TOPIC—Precision spectroscopy of few-electron atoms and molecules

Review of the hyperfine structure theory of hydrogen molecular ions*

Zhong Zhen-Xiang [1)2)†]

1) (*Theoretical Physics Research Center, School of Physics and Optoelectronic Engineering, Hainan University, Haikou* 570228, *China*)

2) (*Department of Theory and Interdisciplinary Research, Innovation Academy for Precision Measurement Science and Technology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan* 430071, *China*)

(Received 6 August 2024; revised manuscript received 27 August 2024)

Abstract

The study of high-precision spectroscopy for hydrogen molecular ions enables the determination of fundamental constants, such as the proton-to-electron mass ratio, the deuteron-to-electron mass ratio, the Rydberg constant, and the charge radii of proton and deuteron. This can be accomplished through a combination of high precision experimental measurements and theoretical calculations. The spectroscopy of hydrogen molecular ions reveals abundant hyperfine splittings, necessitating not only an understanding of rovibrational transition frequencies but also a thorough grasp of hyperfine structure theory to extract meaningful physical information from the spectra. This article reviews the history of experiments and theories related to the spectroscopy of hydrogen molecular ions, with a particular focus on the theory of hyperfine structure. As far back as the second half of the last century, the hyperfine structure of hydrogen molecular ions was described by a comprehensive theory based on its leading-order term, known as the Breit-Pauli Hamiltonian. Thanks to the advancements in non-relativistic quantum electrodynamics (NRQED) at the beginning of this century, a systematic development of next-to-leading-order theory for hyperfine structure has been achieved and applied to H_2^+ and HD^+ in recent years, including the establishment of the $m\alpha^7\ln(\alpha)$ order correction. For the hyperfine structure of H_2^+, theoretical calculations show good agreement with experimental measurements after decades of work. However, for HD^+, discrepancies have been observed between measurements and theoretical predictions that cannot be accounted for by the theoretical uncertainty in the non-logarithmic term of the $m\alpha^7$ order correction. To address this issue, additional experimental measurements are needed for mutual validation, as well as independent tests of the theory, particularly regarding the non-logarithmic term of the $m\alpha^7$ order correction.

Keywords: hydrogen molecular ions, hyperfine structure, quantum electrodynamic (QED) corrections, spin-orbit and spin-spin interactions

PACS: 31.15.aj, 31.30.Gs, 31.30.J–, 31.30.jy **DOI:** 10.7498/aps.73.20241101

CSTR: 32037.14.aps.73.20241101

* Project supported by the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12393821) and the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2021YFA1402103).

† E-mail: zxzhong@hainanu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

氢分子离子超精细结构理论综述

钟振祥

Review of the hyperfine structure theory of hydrogen molecular ions

Zhong Zhen-Xiang

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 73, 203104 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20241101
在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.73.20241101
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

磁场中HD分子振转跃迁的超精细结构
Hyperfine structure of ro-vibrational transition of HD in magnetic field
物理学报. 2021, 70(17): 170301 https://doi.org/10.7498/aps.70.20210512

BrF分子电磁偶极跃迁转动超精细微波谱模拟
Simulation of hyperfine-rotational spectrum of electromagnetic dipole transition rotation of BrF molecules
物理学报. 2023, 72(4): 043301 https://doi.org/10.7498/aps.72.20221957

类铝离子钟跃迁能级的超精细结构常数和朗德g因子
Hyperfine interaction constants and Land é g factors of clock states of Al-like ions
物理学报. 2023, 72(22): 223101 https://doi.org/10.7498/aps.72.20230940

拉伸到大核间距的分子离子谐波辐射谱上复杂干涉结构的物理起源
Physical origins of complex interference structures in harmonic emission from molecular ions stretched to large internuclear distances
物理学报. 2023, 72(8): 083101 https://doi.org/10.7498/aps.72.20222410

非线性相互作用的自旋-轨道耦合玻色-爱因斯坦凝聚体的淬火动力学
Quench dynamics of a spin-orbital coupled Bose-Einstein condensate with nonlinear interactions
物理学报. 2023, 72(10): 100309 https://doi.org/10.7498/aps.72.20222401

可调自旋-轨道耦合玻色-爱因斯坦凝聚体的隧穿动力学
Tunneling dynamics of tunable spin-orbit coupled Bose-Einstein condensates
物理学报. 2022, 71(21): 210302 https://doi.org/10.7498/aps.71.20220697