

专题: 少电子原子分子精密谱

少电子原子分子精密谱编者按

DOI: 10.7498/aps.73.200101

CSTR: 32037.14.aps.73.200101

量子电动力学 (QED) 作为原子分子精密谱的理论基础, 为理解微观物理世界提供了坚实的框架. 少电子原子分子体系由于其相对简单的电子结构, 成为高精度计算与测量的理想对象, 是检验束缚态 QED 理论的独特平台. 随着冷原子物理和激光技术的迅猛发展, 原子分子光谱的精密测量也不断取得突破. 精度的提升使得能级的位移揭示出越来越多的物理效应, 为检验 QED 理论、测量基本物理常数、揭示原子核结构以及探索新物理开辟了重要的科学路径. 可以说, 历经一个多世纪的发展, 少电子原子分子精密谱研究仍然在推动着物理学的前沿进展.

当前, 少电子原子分子精密谱面临着诸多挑战和未解难题. 例如: 质子半径之谜依然困扰着科学界——不同实验、不同方法得到的 μ 氢及氢原子体系质子半径存在一定偏差; 从同位素位移导出的氦核的电荷半径在不同谱线中的结果存在明显差异. 此外, 氦原子 2S—2P 态跃迁频率的测量在不同实验组之间存在显著偏差, 且在 2S—3D 和 2P—3D 跃迁中, 理论与实验结果间也有不小的分歧. 锂原子及其离子的精密光谱研究也揭示出锂-6 的核电磁半径与核物理定出的结果之间有相当的偏离. 少体束缚态 QED 理论中, 能级展开为精细结构常数的幂级数, 目前实验精度已敏感的第七阶修正的理论数据来源十分有限, 第八阶修正仍然不完善. 这些问题表明, 少电子原子分子精密谱的研究不仅充满挑战, 更充满着解决新问题的希望.

本专题汇聚了活跃在少电子原子分子精密谱研究前沿的中青年科学家, 展示这一领域的最新研究进展和未来发展形势. 通过结合各自的研究工作, 从不同视角为读者呈现该领域的前沿进展, 旨在促进学术交流并激发新的研究思路. 专题内容涵盖多个重要议题, 包括: 氢分子离子超精细结构的理论研究; 原子兰姆位移与超精细结构中核结构效应的探讨; 锂离子精密光谱与核结构信息的挖掘; 少电子原子在极紫外波段的精密光谱测量; 基于协同冷却技术的 HD^+ 振转光谱精密测量; 高电荷态类硼离子 $2\text{P}_{3/2}$ — $2\text{P}_{1/2}$ 跃迁的实验与理论研究进展; 自由电子激光在氦原子高强度亚稳态的制备中的前景展望; 以及基于潘宁离子阱的少电子离子 g 因子的精密测量.

我们希望本专题不仅能为相关领域的研究者提供有价值的参考, 也能吸引更多的学者, 特别是青年科学家, 加入到少电子原子分子精密谱的研究中来, 为我国在该领域的蓬勃发展注入新鲜活力.

(客座编辑: 高克林 中国科学院精密测量科学与技术创新研究院)

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

Preface to the special topic: Precision spectroscopy of few-electron atoms and molecules

DOI: 10.7498/aps.73.200101

CSTR: 32037.14.aps.73.200101

专题: 少电子原子分子精密谱

原子兰姆位移与超精细结构中的核结构效应*

计晨^{1)2)†}

1) (华中师范大学粒子物理研究所, 夸克与轻子物理教育部重点实验室, 武汉 430079)

2) (中国科学院近代物理研究所南方核学科理论中心, 惠州 516000)

(2024 年 7 月 31 日收到; 2024 年 9 月 8 日收到修改稿)

精密原子光谱实验和理论在测量基本物理常数和检验量子电动力学理论中起着关键作用, 同时为研究原子核内部结构和发展高精度核结构理论提供重要观测平台. 许多原子光谱实验中, 核结构效应如电荷分布、磁矩分布和核极化度已被精确测定, 大大提高了核结构检测的精度. 本文系统论述了关于轻质量电子原子与缪子原子兰姆位移和超精细结构中的双光子交换效应的理论框架与研究发展. 着重介绍了先进的核力模型和核结构第一性原理计算方法在上述问题中的应用. 轻质量原子中双光子交换效应的理论研究对于从原子光谱测量中确定核电荷半径和 Zemach 半径具有重要作用. 这些研究结果不仅能加深对原子核内部结构以及核子-核子相互作用的理论理解, 还为未来实验提供重要的理论指导, 推进对质子半径难题以及其他轻核半径测量问题的理解.

关键词: 双光子交换, 第一性原理方法, 兰姆位移, 超精细结构

PACS: 21.45.-v, 21.60.De, 25.20.-x, 36.10.Ee

DOI: 10.7498/aps.73.20241063

CSTR: 32037.14.aps.73.20241063

1 引言

原子精密光谱实验与理论的发展在测量基本物理常数和检验量子电动力学 (quantum electrodynamics, QED) 理论中发挥关键作用, 同时也为研究原子核内部结构与发展高精度核结构理论提供了重要的观测平台. 近十年来, 随着原子光谱测量精度的不断提高, 核电荷分布、磁矩分布、核极化度等核结构效应在许多原子精密光谱实验中得到了精确测定, 从而显著提升了核结构探测的精度.

传统测量质子电荷半径的方法主要依赖于普通氢原子光谱和电子-质子散射数据^[1]. 2010 年至 2013 年间, 瑞士保罗·谢勒研究所 (PSI) 的 CREMA (charge radius experiment with muonic atoms)

合作组通过测量缪氢原子 (μH) 兰姆位移, 首次获得质子电荷半径的新值 $0.84087(39) \text{ fm}$ ^[2,3], 其精确度比原有实验提高约 1 个数量级, 但数值比 CODATA 2010 推荐值小 4%, 相差 7 个标准差. 这一发现被称为“质子半径难题”, 对传统实验与 QED 理论的精确性提出了挑战, 并推动了测量核电荷和磁矩分布的新实验研究. CODATA 2014 更新后, 这一分歧缩小至 5.6 个标准差^[4].

质子半径难题引发了广泛的研究兴趣, 因为它不仅影响对质子基本性质的理解, 还指向新物理的存在可能. 为解决质子半径难题, 研究者们提出并实施多种新的实验方案, 包括精确测量低动量转移下的电子-质子散射^[5,6]、以及研究缪子-质子散射^[7]. 另一种方法是通过测量不同核电荷或质量数的缪原子兰姆位移, 研究其他轻核的均方根电荷半径 (r_E). 通过系统比较电子-核与缪子-核系统中提取

* 国家自然科学基金 (批准号: 12175083, 12335002, 11805078) 资助的课题.

† E-mail: jichen@ccnu.edu.cn

的 r_E , 可以检验核电荷半径的测量差异是否在不同质子数 (Z)、中子数 (N) 或核质量数 (A) 的轻子-核系统中仍然存在甚至有所增加.

CREMA 合作组已开展一系列轻质量缪原子兰姆位移实验, 取得核半径难题的新发现^[8]. 同时 ^3He 核电荷半径也在相关缪原子兰姆位移的光谱测量中得到确定^[9,10]. 在兰姆位移测量中, 核电荷半径的准确性不仅依赖于实验精度, 还取决于 QED 和核结构修正的计算精度. 电子氢原子兰姆位移的 QED 贡献主要来源于束缚态电子的自能修正. 与之不同的是, 轻质量缪原子兰姆位移的 QED 修正主要由光子真空极化 (Uehling 效应) 产生, 并且其 2S 和 2P 态的能级顺序与电子原子相反. 由于缪子的质量较重, 它的原子轨道半径远小于电子, 因此缪原子兰姆位移的核结构修正比在电子原子中显著增强.

缪原子兰姆位移与核电荷半径之间的关系可表示为

$$E_{\text{LS}} = E_{\text{QED}} + \mathcal{A}_{\text{OPE}} r_E^2 + E_{\text{TPE}}, \quad (1)$$

其中 QED 贡献 E_{QED} 由光子真空极化、束缚态缪子自能修正和相对论反冲修正组成, 其领头阶 Uehling 效应的量级为 $\alpha (Z\alpha)^2$ ^[11]. 方程中的其他两项来自核结构修正. 与 r_E^2 成正比项由缪子和核之间的单光子交换主导, 而 E_{TPE} 源自双光子交换贡献, 可以分为弹性与非弹性部分.

精密激光光谱技术的应用, 使得能够通过测量原子跃迁, 深入了解核结构并检验束缚态 QED 的准确性. 通过对轻质量缪原子兰姆位移测量, 获得高精度的核电荷半径. 同时, 高精度的超精细结构 (hyperfine splitting, HFS) 测量为研究原子核磁矩结构提供重要信息, 相关测量已经或将要在轻质量电子原子 (如 ^1H , ^3He , ^6Li)^[12-17] 以及相应的缪原子中开展^[3,8,10,18-22]. HFS 主要由核磁矩与轻子磁矩短程相互作用主导^[23-25], 因此它是研究原子核磁结构的理想探针.

理论上, 高精度 HFS 理论预测受限于由双光子交换 (two-photon exchange, TPE) 过程所主导的核结构效应修正. 同理, 超精细劈裂的主要贡献可由如下公式表示:

$$E_{\text{HFS}} = E_{\text{F}} + E_{\text{QED}} + E_{\text{TPE}}, \quad (2)$$

其中 E_{QED} 与 E_{TPE} 分别对应 HFS 的 QED 与 TPE 修正. 与兰姆位移相似, TPE 修正可进一步分解为

弹性与非弹性贡献. 弹性 TPE 贡献由 Zemach 半径表征, 来源于核电荷和磁密度的卷积, 而非弹性 TPE 修正则来自核极化.

由轻子-原子核 TPE 过程所产生的核结构效应对原子能谱的修正至关重要. 这不仅体现在缪原子兰姆位移的测量上, 也体现在电子原子与缪原子 HFS 的测量中. 通过对不同轻核及其缪原子的兰姆位移和 HFS 的精密测量, 可以深入分析核结构效应, 为提高核理论的预测精度和理解核力机制提供重要的高精度实验平台. 同时, 结合量子多体计算与先进核子-核子相互作用理论的原子核第一性原理计算的发展, 也为更加精确地预测原子能谱中的 TPE 修正提供了理论工具.

本文接下来的内容将分为几个部分进行详细阐述. 第 2 部分阐述轻质量原子兰姆位移与 HFS 中的 TPE 过程的理论基础. 第 3 部分介绍原子核第一性原理计算在研究 TPE 效应中的应用. 第 4 部分介绍核结构 TPE 理论研究的最新进展. 第 5 部分, 总结本文的主要内容, 并展望未来在提升实验精度和理论计算准确性方面的潜在研究方向及其对核物理和新物理探索的意义.

2 兰姆位移与超精细结构中的双光子交换效应

轻子-原子核系统中的 TPE 效应对原子能谱在 α^5 量级产生贡献, 如图 1 所示. 考虑到相对论效应, 其对应的费曼图包括箱图、交叉图以及双光子顶点图 (海鸥图). TPE 对原子能谱的贡献可以分为两部分: 一部分依赖于单个核子的基态与激发态内部结构, 称为单核子 TPE 效应 E_{IN} ; 另一部分依赖于原子核的整体结构与反应, 称为核结构 TPE 效应 E_{nucl} , 并可进一步分解为弹性与核极化贡献项 $E_{\text{nucl}} = E_{\text{el}} + E_{\text{pol}}$. 本文主要讨论核结构 TPE 效应. 由此, 原子能谱中 TPE 总贡献可表示为

$$E_{\text{TPE}} = E_{\text{IN}} + E_{\text{el}} + E_{\text{pol}}. \quad (3)$$

利用费曼规则, 与图 1 对应的算符在洛伦兹规范下表示为^[26]

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{2\gamma} = & iZ^2 (4\pi\alpha)^2 \phi_n^2(0) \int \frac{d^4q}{(2\pi)^4} \\ & \times \frac{\eta_{\mu\nu}(q) T^{\mu\nu}(q, -q)}{(q^2 + i\epsilon)^2 (q^2 - 2m_l q_0 + i\epsilon)}, \end{aligned} \quad (4)$$

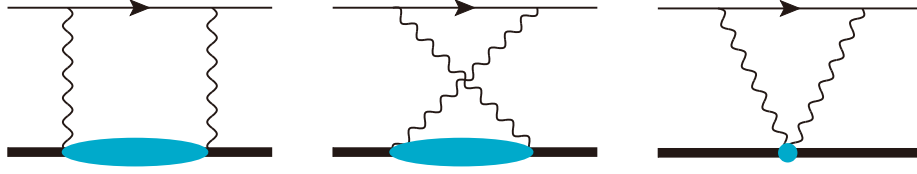


图1 轻子-原子核系统中的双光子交换费曼图, 从左至右依次对应箱图、交叉图与海鸥图. 波浪线、细直线、粗直线与椭圆分别对应光子、轻子、核基态与核激发态

Fig. 1. Two-photon exchange diagrams in lepton-nucleus systems. The diagrams from left to right are respectively the box, cross and seagull diagrams. Wiggled, thin-straight, thick-straight lines and ellipse represent respectively the photon, lepton, nuclear ground state and nuclear excited states.

其中 η 和 T 分别代表轻子和原子核的张量, $\phi_n(0) = \sqrt{\alpha^3 m_r^3 / n^3 \pi}$ 是原子 nS 态在原子核原点处的波函数. m_l 与 $m_r = m_l M / (m_l + M)$ 分别为轻子的静止质量与在原子系统中的约化质量. T 对应原子核的前向虚康普顿散射振幅^[27]:

$$T_{\mu\nu}(q, -q) = \text{seagull} + \sum_N \left\{ \frac{\langle N_0 | J_\mu(0) | Nq \rangle \langle Nq | J_\nu(0) | N_0 \rangle}{E_0 - E_N + q_0 + i\epsilon} + \frac{\langle N_0 | J_\nu(0) | N - q \rangle \langle N - q | J_\mu(0) | N_0 \rangle}{E_0 - E_N - q_0 + i\epsilon} \right\}, \quad (5)$$

其中 J 为原子核电磁流算符, $|N_0\rangle$ 与 $|Nq\rangle$ 分别代表核基态与 TPE 过程中的核中间态; E_0 与 E_N 为相应的原子质心坐标系下本征能量. 在计算 TPE 的弹性贡献时, 中间态保持原子核基态, 本征能 $E_N = q^2/(2M)$ 对应 TPE 中间过程的核反冲动能, M 为原子核质量. 在计算核极化效应时, 中间态包括除基态外的所有满足电磁激发选择定则的核激发态和连续谱态. $\mathcal{H}_{2\gamma}$ 算符产生对原子光谱的核结构修正, 分别体现在对原子兰姆位移谱和超精细结构谱能级的改变. 以下就这两种情况分别展开讨论.

2.1 兰姆位移中的双光子交换效应

TPE 对兰姆位移的修正可利用算符 $\mathcal{H}_{2\gamma}$ 的微扰计算获得. 引入轻子自旋 z 分量平均后, 相应的轻子张量可约化为^[27]

$$\eta_{\mu\nu}(q) = (k \cdot q)g_{\mu\nu} + (k - q)_\mu k_\nu + k_\mu (k - q)_\nu, \quad (6)$$

其中 $k = (m_l, 0)$ 为近似静止的轨道轻子四动量. 将其表达式代入 (4) 式进行进一步计算, 可获得 TPE 效应对兰姆位移的能量修正^[27]:

$$E_{\text{TPE}} = Z^2 (4\pi\alpha)^2 \phi_n^2(0) \text{Im} \left\{ \int \frac{d^4 q}{(2\pi)^4} \times \frac{2m_l}{(q^2 + i\epsilon)^2 - 4m_l^2 q_0^2} \left[\frac{1}{q^2} T_L + \frac{q_0^2}{(q^2 + i\epsilon)^2} T_T \right] \right\}, \quad (7)$$

其中 $T_L = T_{00}$ 与 $T_T = (\delta_{ij} - q_i q_j / q^2) T_{ij}$ 对应原子核向前虚康普顿振幅的纵向与横向极化部分. (7) 式中的非弹性贡献项来自核的电磁极化, 并体现为核极化响应函数的求和规则计算^[27,28]:

$$E_{\text{pol}} = -8Z^2 \alpha^2 \phi_n(0)^2 \int_0^\infty d|\mathbf{q}| \int_{\omega_{\text{th}}}^\infty d\omega \times [K_L(\omega, |\mathbf{q}|) S_L(\omega, |\mathbf{q}|) + K_T(\omega, |\mathbf{q}|) S_T(\omega, |\mathbf{q}|) + K_S(\omega, |\mathbf{q}|) S_T(\omega, 0)]. \quad (8)$$

变量 $(\omega, |\mathbf{q}|)$ 是交换光子携带的四动量. S_L 和 S_T 分别是核纵向和横向极化响应函数:

$$S_{L,T} = \sum_{N \neq N_0} \delta(\omega - E_N + E_0) |a\langle N | \mathcal{O}_{L,T} | N_0 \rangle|^2, \quad (9)$$

其中电磁激发算符 $\mathcal{O}_L = \rho(\mathbf{q})$ 和 $\mathcal{O}_T = \mathbf{q} \times \mathbf{J}(\mathbf{q}) / |\mathbf{q}|$ 分别与核电荷密度与电磁流密度相关. (8) 式中的积分权重函数 K_L , K_T 与 K_S 分别为^[27]

$$K_L(\omega, |\mathbf{q}|) = \frac{1}{2E_q} \left[\frac{1}{(E_q - m_l)(\omega + E_q - m_l)} - \frac{1}{(E_q + m_l)(\omega + E_q + m_l)} \right], \quad (10)$$

$$K_T(\omega, |\mathbf{q}|) = -\frac{\omega + 2|\mathbf{q}|}{4m_l |\mathbf{q}| (\omega + |\mathbf{q}|)^2} + \frac{q^2}{4m_l^2} K_L(\omega, |\mathbf{q}|), \quad (11)$$

$$K_S(\omega, |\mathbf{q}|) = \frac{1}{4m_l \omega} \left(\frac{1}{|\mathbf{q}|} - \frac{1}{E_q} \right), \quad (12)$$

其中 $E_q = \sqrt{m_l^2 + q^2}$ 为轻子相对论能量. (8) 式中引入双光子顶点海鸥项, 确保规范不变性并在动量积分中减除 $|\mathbf{q}| = 0$ 处的发散. 在库仑规范中, 海鸥项仅贡献于横向极化^[27].

(7) 式中的弹性贡献部分由原子核电磁分布产生, 其主要贡献项可表示为

$$E_{\text{el}} = -8Z^2\alpha^2\phi_n(0)^2 \int_0^\infty d|q| \left[K_L\left(\frac{q^2}{2M}, |q|\right) \times F_E^2(q^2) - \frac{2m_r}{q^4} + \frac{2m_r r_E^2}{3q^2} \right], \quad (13)$$

其中后两项减除积分在 $|q| = 0$ 处的发散, 同时避免单光子交换中非微扰部分的重复计算. F_E 为原子核的电荷形状因子. 在 $M \rightarrow \infty$ 近似下, 该贡献与 Zemach moment $\langle r_E^3 \rangle_{(2)}$ 成正比^[26]:

$$E_{\text{el}} \approx -m_r^4 \frac{\alpha^5}{24} \langle r_E^3 \rangle_{(2)} = -m_r^4 \alpha^5 \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{d|q|}{q^4} \left[F_E^2(q^2) - 1 + \frac{r_E^2 q^2}{3} \right]. \quad (14)$$

2.2 超精细结构中的双光子交换效应

由于超精细结构 (HFS) 涉及轻子自旋与核自旋的耦合, (4) 式中轻子张量可约化为仅与轻子自旋相关的部分 $\tilde{\eta}^{\mu\nu} = i q_0 \epsilon^{0\mu\nu i} \sigma_i^{(l)} + i \epsilon^{\mu\nu ij} \sigma_i^{(l)} q_j$ ^[29]. 图 1 中海鸥图对应的核张量为 $B_{\mu\nu}$, 其中电荷-电流干涉项 B_{0m} 提供领头阶在 $1/M^2$ 量级的相对论修正, 而电流-电流项 B_{ij} 由于交叉对称性相互抵消^[26,30].

由此可得到 TPE 对 HFS 修正的非弹性部分贡献, 并表示为核响应函数的求和规则^[29]:

$$E_{\text{pol}} = \frac{6\alpha\mu_l E_F}{\pi\mu_I} \int_0^\infty d|q| \int_{\omega_{\text{th}}}^\infty d\omega [h^{(0)}(\omega, |q|) \times S^{(0)}(\omega, |q|) - h^{(1)}(\omega, |q|) S^{(1)}(\omega, |q|)], \quad (15)$$

其中核响应函数 $S^{(0)}$ ($S^{(1)}$) 由电荷 (电流) 算符与磁流算符之间的干涉项产生:

$$S^{(0)}(\omega, |q|) = \text{Im} \left\{ \int \frac{d\hat{q}}{4\pi q^2} \sum_{N \neq N_0} \langle N_0 II | \rho(-\mathbf{q}) | N \rangle \langle N | \times [\mathbf{q} \times \mathbf{J}_m(\mathbf{q})]_3 | N_0 II \rangle \delta(\omega - E_N + E_0) \right\}, \quad (16)$$

$$S^{(1)}(\omega, |q|) = \text{Im} \left\{ \int \frac{d\hat{q}}{4\pi} \epsilon^{3jk} \sum_{N \neq N_0} \langle N_0 II | \mathbf{J}_{c,j}(-\mathbf{q}) | N \rangle \times \langle N | \mathbf{J}_{m,k}(\mathbf{q}) | N_0 II \rangle \delta(\omega - E_N + E_0) \right\}. \quad (17)$$

式中 $d\hat{q}$ 定义为动量 $\mathbf{q}$ 所对应立体角的积分变

量, J_c 与 J_m 分别为电流与磁流密度算符. $|N_0 II\rangle$ 定义自旋为 I 且 z 分量投影为 I 的原子核基态. (15) 式中能量与动量积分权重函数 $h^{(0,1)}$ 的表达式为^[29]

$$h^{(0)}(\omega, |q|) = \left(2 + \frac{\omega}{E_q} \right) \frac{E_q^2 + m_l^2 + E_q \omega}{(E_q + \omega)^2 - m_l^2} - \frac{2|q| + \omega}{|q| + \omega}, \quad (18)$$

$$h^{(1)}(\omega, |q|) = \frac{1}{E_q} \frac{E_q^2 + m_l^2 + E_q \omega}{(E_q + \omega)^2 - m_l^2} - \frac{1}{|q| + \omega}. \quad (19)$$

当考虑弹性贡献时, 原子核在中间态获得动量 $\mathbf{q}$ 及反冲动能 $q^2/(2M)$. 因此, TPE 效应对 HFS 的弹性修正为^[29]

$$E_{\text{el}} = \frac{2\alpha E_F}{\pi m_l} \int_0^\infty d|q| \left\{ \left[h^{(0)}\left(\frac{q^2}{2M}, |q|\right) - \frac{q^2}{2M} \times h^{(1)}\left(\frac{q^2}{2M}, |q|\right) \right] F_E(q^2) F_M(q^2) - \frac{4m_l m_r}{q^2} \right\}, \quad (20)$$

其中 F_M 为原子核的磁形状因子. 当取 $M \gg m_l$ 时, $E_{\text{el}}(0)$ 可近似为与 Zemach 半径成正比 $E_{\text{Zem}} = -2\alpha m_r r_Z$ ^[31,32]. (20) 式中最后一项抵消了动量积分的红外发散, 并避免与单光子交换的非微扰计算重复考虑^[33].

3 核结构第一性原理计算

在计算 TPE 核结构效应对原子光谱的修正时, 需要计算原子核的电磁形状因子以及核响应函数的能量与动量积分, 可使用核结构第一性原理方法进行计算. 核电磁形状因子是原子核基态的可观测量, 因此需要精确求解核基态波函数. 如今, 量子多体理论与算力的发展为通过多体哈密顿量求解轻核 ($A \leq 4$) 基态性质提供了便利^[34,35]. 相比之下, TPE 效应对原子能谱的非弹性贡献可通过计算一系列核响应函数 $S_{\hat{O}}(\omega)$ 的广义求和规则 (generalized sum rule, GSR) I 获得:

$$I = \int_{\omega_{\text{th}}}^\infty d\omega g(\omega) S_{\hat{O}}(\omega). \quad (21)$$

在计算核响应函数时, 必须计算原子核完整的激发谱, 其中包括众多连续态. 原子核第一性原理计算方法通常基于具有局域性且平方可积的完备基展开, 可严格计算束缚态问题, 但在求解散射态时则存在收敛困难. 洛伦兹积分变换 (Lorentz integral transform, LIT) 方法可绕开对连续谱的

直接计算, 从而间接求解核响应函数^[36,37]. 然而, 在计算 TPE 中的求和规则时, LIT 仍存在计算效率与精度的挑战.

对于 ^2H 的质子-中子两体问题, 一方面可通过谐振子基展开获得 ^2H 的基态信息与 GSR. 随着谐振子基空间的扩大, 数值计算结果逐步收敛, 实现高精度计算. 另一方面, 也可通过 Lippmann-Schwinger (LS) 方程严格求解 ^2H 基态(束缚态)与激发态(散射态), 从而实现对 TPE 的严格求解.

对于三体和四体问题, 运用有效相互作用超球谐基 (effective interaction hyperspherical harmonics, EIHH) 方法可高效计算原子核多体束缚态问题. 但在计算 GSR 时需要庞大的基空间, 直接对角化的方法通常很难实现数值收敛以达到高精度. 因此, 通过发展“Lanczos 求和规则”技术^[38], 可实现对 GSR 的高精度计算, 并同时避免 LIT 直接求解响应函数时的困难. 当 (21) 式中能量权重函数 $g(\omega)$ 连续可导时, Lanczos 方法将完整的哈密顿量空间投影至与电磁激发算符 $\hat{O}$ 相关的 Krylov 子空间, 从而缩小基空间有效维度, 并通过对子空间对角化获得 GSR 的高精度计算结果. Lanczos 方法的引入显著加速了计算的收敛过程, 能够在较短时间内获得核多体系统中 GSR 的高精度计算结果.

通过结合谐振子基函数、LS 方程、EIHH 方法, 能够准确求解原子核两体、三体和四体问题, 结合 Lanczos 求和规则方法, 可以高效地计算响应函数的广义求和规则, 从而准确、高效地计算 TPE 核极化效应对一系列原子光谱的影响. 这些数值方法为深入理解核结构和核反应机制以及理解原子能谱中的 TPE 效应提供了有力的帮助.

4 TPE 理论研究现状

结合手征核力与量子多体方法的第一性原理

计算, TPE 核结构效应对兰姆位移的修正已经在一系列缪原子中得到系统研究. 在 $\mu^2\text{H}$ 中, E_{TPE} 在手征有效场理论 (χEFT) 核力下的计算结果^[39,40]与唯象核力模型 (Argonne V18, AV18)^[41,42]、零程核力模型^[43,44]以及无 π 介子有效场理论^[45-47]的计算结果高度一致, 并且与通过对 e-D 散射数据进行色散关系分析所提取出的 E_{TPE} 预测结果^[48]相符. 在 $\mu^2\text{H}$ 中, 通过手征有效场理论的幂次规则 (power counting) 估计手征核力在第三阶展开下对 E_{TPE} 理论预测的误差为 0.6%, 相比之下, 由于缺乏高精度的散射数据, 基于色散关系的 TPE 计算误差为 20%. 结合 EIHH 量子多体方法与 Lanczos 求和规则算法, $\mu^3\text{H}$, $\mu^3, ^4\text{He}^+$ 中 TPE 效应对兰姆位移的修正也得到了计算^[49-51]. 通过比较 AV18+UIX 唯象核力模型^[52,53]与 χEFT ^[54,55]手征核力对 E_{TPE} 的计算结果, 可以评估核结构理论的模型依赖性对 E_{TPE} 的影响, 从而估算理论误差. 表 1 列出了上述缪原子中 E_{TPE} 的理论预测结果和误差, 并分解为核结构弹性贡献、核极化贡献、单核子弹性 TPE 贡献与单核子极化贡献四部分. 通过比较分析, 核结构理论模型计算 TPE 效应的误差随质量数 A 的增大而增加. 研究不仅验证了不同核力模型在计算 E_{TPE} 时的一致性, 还深入分析了这些模型的理论误差来源. 这为实验数据的精确分析和核半径的准确提取提供了重要的理论支持.

CREMA 合作组在 2016 年测量了 $\mu^2\text{H}$ 的兰姆位移, 从中提取出氘核的电荷半径为 $r_d = 2.12562(78) \text{ fm}$ ^[8]. 其系统误差主要源于 E_{TPE} 理论预测的不确定性. 该结果比 CODATA 标准值小 6.0σ ^[4], 与 $e^2\text{H}$ 精密谱测量结果相差 3.5σ ^[56]. 并且 $\mu^{\text{H}} - \mu^2\text{H}$ 兰姆位移测量核电荷半径同位素位移的结果与相应的电子原子能谱测量值相差 2.6σ ^[57]. CREMA 合作组又于 2021 年与 2023 年分别测量了 $\mu^4\text{He}^+$ 与 $\mu^3\text{He}^+$ 的兰姆位移, 并确定了 ^4He 与 ^3He

表 1 不同 μ 原子中 δ_{TPE} 的计算结果和理论误差 (单位 meV). 结果被分解为弹性部分和核极化部分, 以及单核子部分. 数据来源于文献^[51]

Table 1. Theoretical prediction and uncertainty of δ_{TPE} in various muonic atoms (in unit of meV). The results are decomposed into elastic, polarizability, and single-nucleon parts. Data collected from Ref. ^[51].

	δ_{el}^N	δ_{pol}^N	δ_{el}^A	δ_{pol}^A	δ_{TPE}
$\mu^2\text{H}$	-0.030(02)	-0.020(10)	-0.423(04)	-1.245(13)	-1.718(17)
$\mu^3\text{H}$	-0.033(02)	-0.031(17)	-0.227(06)	-0.480(11)	-0.771(22)
$\mu^3\text{He}^+$	-0.52(03)	-0.25(13)	-10.49(23)	-4.23(18)	-15.49(33)
$\mu^4\text{He}^+$	-0.54(03)	-0.34(20)	-6.14(31)	-2.35(13)	-9.37(44)

的核电荷半径分别为 $r_a = 1.67824(83)$ fm 与 $r_h = 1.97007(94)$ fm^[9,10]. 实验同时确定了 ^3He 电荷半径的同位素位移, 这一结果为电子原子精密谱测量该同位素位移时存在的争议^[58-63] 提供了新的参考数据.

传统理论在对 HFS 中 TPE 效应的预测精度上存在困难. 利用核力零程近似计算 ^2H 1S HFS 中的 TPE 效应^[64,65] 与 $\nu_{\text{exp}}(^2\text{H}) - \nu_{\text{QED}}(^2\text{H}) = 45.2$ kHz 在 5% 范围内一致^[13,25]. 该理论方法又被文献^[66] 扩展到估算 $\mu^2\text{H}$ 2S 态 HFS 中的 TPE 效应^[67,68]. 然而, 核力零程近似在对氘核长程渐近行为的描述上存在 33% 的偏差, 并且理论中能量积分截断的选取具有任意性, 因而理论存在很大的不确定度, 与实验的符合存在偶然.

另一种传统理论方法则基于 Low-term 公式, 利用准完备性近似合并 TPE 中的弹性与非弹性贡献, 使 TPE 在该近似下仅依赖原子核基态的波函数. 然而, 当核激发的动量尺度与轻子质量相当时, 该近似改变了积分的低动量依赖. Low-term 公式预测的 ^2H 1S 态的 TPE 效应为 46 kHz^[26,69]. 然而, 由于计算中忽略了单核子 TPE 贡献的反冲与极化效应, 与 $\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{QED}}$ 的符合具有偶然性. 考虑单核子贡献修正后的 TPE 预测结果应该为 $E_{\text{TPE,mod}}(^2\text{H}) = 64$ kHz, 与 $\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{QED}}$ 相差 43%. Kalinowski 等^[70] 通过引入高阶极化修正扩展了 Low-term 公式, 并用于计算 $\mu^2\text{H}$ 2S 态中的 TPE 效应, 得到的计算结果为 $E_{\text{TPE}}(\mu^2\text{H}) = 0.0383(86)$ meV, 仅占 $\nu_{\text{exp}}(\mu^2\text{H}) - \nu_{\text{QED}}(\mu^2\text{H}) = 0.0966(73)$ meV 的 40%^[68]. 由于这一

计算引入了原子核激发能的幂次展开, 可能过分强调了极化修正中的高能贡献, 并导致与 Low-term 贡献的显著抵消, 造成与实验结果的差异.

利用无 π 介子有效场理论核力, TPE 核结构效应对 $e^2\text{H}$ 与 $\mu^2\text{H}$ 中 HFS 的修正, 分解为核结构弹性贡献与核极化贡献. 单核子 TPE 效应的贡献可通过将质子与中子的 TPE 效应^[71-74] 经由原子波函数的比例关系转化为对 $e^2\text{H}$ 与 $\mu^2\text{H}$ 中的贡献. 表 2 总结了 ^2H 和 $\mu^2\text{H}$ 中的弹性、核极化和单核子 TPE 效应及其理论误差, 并与测量值和其他理论预测进行了比较. 理论误差主要来源于无 π 介子有效场理论在次领头阶截断的高阶修正误差^[29]、核子电磁形状因子参数误差^[75-78]、色散关系分析提取单核子 TPE 效应的理论误差、以及高阶三光子交换效应修正误差 ($\Delta_{3\gamma}$)^[70]. 这项最新研究中, 计算的 ^2H 1S HFS 中的 TPE 贡献为 41.7(4.4) kHz. 这和 HFS 的实验测量值与 QED 理论预测值之间的差异 $\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{QED}}$ 在 1σ 内符合. 预测的 $\mu^2\text{H}$ 2S HFS 中的 TPE 贡献为 0.117(13) meV, 超出实验-QED 差异 17%, 但在 1.3σ 范围内符合.

5 结 论

本文系统回顾并深入探讨了 TPE 效应对轻质量电子原子及缪原子兰姆位移和 HFS 修正的理论框架及研究进展. 探讨了利用核子-核子间相互作用模型, 并结合 LS 方程、EIH 量子多体方法和 Lanczos 求和规则算法, 对 TPE 效应在一系列原

表 2 单质子、单中子、核弹性和核极化 TPE 效应对 ^2H 与 $\mu^2\text{H}$ 中 HFS 的修正. 数据来源于文献^[29]

Table 2. The single-proton, single-neutron, nuclear elastic, and nuclear-polarizability TPE contributions to HFS in ^2H and $\mu^2\text{H}$. Data from Ref. ^[29].

	^2H (1S)/kHz	$\mu^2\text{H}$ (1S)/meV	$\mu^2\text{H}$ (2S)/meV
E_{el}	-42.1(2.1)	-0.984(46)	-0.123(6)
E_{pol}	109.8(4.5)	2.86(12)	0.358(14)
$E_{\text{nuc}} = E_{\text{el}} + E_{\text{pol}}$	67.7(4.2)	1.878(88)	0.235(11)
E_{1p} ^[71]	-35.54(8)	-1.018(2)	-0.1272(2)
E_{1n} ^[72]	9.6(1.0)	0.079(32)	0.010(4)
$\Delta_{3\gamma}$	± 0.49	± 0.052	± 0.0065
E_{TPE}	41.7(4.4)	0.94(11)	0.117(13)
Ref. ^[64,65]	43		
Ref. ^[26,69] mod	64.5		
Ref. ^[70]		0.304(68)	0.0383(86)
$\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{QED}}$ ^[25,68]	45.2		0.0966(73)

注: “mod”对原文献修正核子反冲与极化效应; TPE效应在 $\mu^2\text{H}$ 的1S和2S态中相差8倍.

子光谱中的贡献的第一性原理研究. 通过对不同核力模型的比较分析和误差来源的系统评估, 有效地分析核理论误差对 TPE 效应的影响, 从而提供高精度且可靠的理论预测结果.

研究表明, 深入理解 TPE 效应对于提高原子光谱实验对核电荷半径及 Zemach 半径等核结构信息的测量精度至关重要. 为了进一步提升 TPE 效应的理论精度, 未来的研究需要发展更精确的核力理论, 提升量子多体计算的效率和精度, 并扩展核理论计算对 TPE 效应研究的应用范围. 通过与高精度原子光谱实验的进一步结合, 这些努力将有助于深化对核结构和核子-核子相互作用的理论理解, 检验高阶 QED 理论, 为解决质子半径难题及相关核半径测量问题提供新的见解.

参考文献

- [1] Mohr P J, Taylor B N, Newell D B 2012 *Rev. Mod. Phys.* **84** 1527
- [2] Pohl R, Antognini A, Nez F, et al. 2010 *Nature* **466** 213
- [3] Antognini A, Nez F, Schuhmann K, et al. 2013 *Science* **339** 417
- [4] Mohr P J, Newell D B, Taylor B N 2016 *Rev. Mod. Phys.* **88** 035009
- [5] Xiong W, Gasparian A, Gao H, et al. 2019 *Nature* **575** 147
- [6] Bernauer J C, Achenbach P, Ayerbe Gayoso C, et al. 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 242001
- [7] Gilman R, Downie E J, Ron G, et al. 2017 arXiv:1709.09753 [physics.ins-det]
- [8] Pohl R, Nez F, Fernandes L M P, et al. 2016 *Science* **353** 669
- [9] Krauth J J, Schuhmann K, Ahmed M A, et al. 2021 *Nature* **589** 527
- [10] Schuhmann K, Fernandes L M P, Nez F, et al. 2023 arXiv:2305.11679 [physics.atom-ph]
- [11] Borie E 2012 *Annals of Physics* **327** 733
- [12] Hellwig H, Vessot R F C, Levine M W, Zitzewitz P W, Allan D W, Glaze D J 1970 *IEEE Trans. Inst. Meas.* **19** 200
- [13] Wineland D J, Ramsey N F 1972 *Phys. Rev. A* **5** 821
- [14] Rosner S D, Pipkin F M 1970 *Phys. Rev. A* **1** 571
- [15] Kowalski J, Neumann R, Nohte S, Scheffzek K, Suhr H, Puttlitz G z 1983 *Hyp. Int.* **15** 159
- [16] Guan H, Chen S, Qi X Q, et al. 2020 *Phys. Rev. A* **102** 030801
- [17] Sun W, Zhang P P, Zhou P, et al. 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 103002
- [18] Sato M, Ishida K, Iwasaki M, et al. 2014 *20th International Conference on Particles and Nuclei* (Hamburg, Germany), August 24, 2014 pp460–463
- [19] Pizzolotto C, Adamczak A, Bakalov D, et al. 2020 *Eur. Phys. J. A* **56** 185
- [20] Amaro P, Adamczak A, Ahmed M A, et al. 2022 *SciPost Phys.* **13** 020
- [21] Ohayon B, Abeln A, Bara S, et al. 2024 *MDPI Phys.* **6** 206
- [22] Strasser P, Fukumura S, Ino T, et al. 2023 *J. Phys.: Conf. Ser.* **2462** 012023
- [23] Schwartz C 1955 *Phys. Rev.* **97** 380
- [24] Woodgate G K 1983 *Elementary Atomic Structure*. (2nd Ed.) (London, England: Oxford University Press) pp168–174
- [25] Eides M I, Grotch H, Shelyuto V A 2001 *Phys. Rep.* **342** 63
- [26] Friar J L, Payne G L 2005 *Phys. Rev. C* **72** 014002
- [27] Rosenfelder R 1983 *Nucl. Phys. A* **393** 301
- [28] Leidemann W, Rosenfelder R 1995 *Phys. Rev. C* **51** 427
- [29] Ji C, Zhang X, Platter L 2024 *Phys. Rev. Lett.* **133** 042502
- [30] Friar J, Rosen M 1974 *Annals of Physics* **87** 289
- [31] Zemach A C 1956 *Phys. Rev.* **104** 1771
- [32] Friar J, Sick I 2004 *Phys. Lett. B* **579** 285
- [33] Carlson C E, Nazaryan V, Griffioen K 2011 *Phys. Rev. A* **83** 042509
- [34] Kamada H, Nogga A, Glöckle W, et al. 2001 *Phys. Rev. C* **64** 044001
- [35] Leidemann W, Orlandini G 2013 *Prog. Part. Nucl. Phys.* **68** 158
- [36] Efros V D, Leidemann W, Orlandini G 1994 *Phys. Lett. B* **338** 130
- [37] Efros V D, Leidemann W, Orlandini G, Barnea N 2007 *J. Phys. G* **34** R459
- [38] Nevo Dinur N, Barnea N, Ji C, Bacca S 2014 *Phys. Rev. C* **89** 064317
- [39] Hernandez J O, Ji C, Bacca S, Nevo Dinur N, Barnea N 2014 *Phys. Lett. B* **736** 344
- [40] Hernandez O, Ekström A, Dinur N N, Ji C, Bacca S, Barnea N 2018 *Phys. Lett. B* **778** 377
- [41] Pachucki K 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 193007
- [42] Pachucki K, Wienczek A 2015 *Phys. Rev. A* **91** 040503
- [43] Hernandez O J, Ji C, Bacca S, Barnea N 2019 *Phys. Rev. C* **100** 064315
- [44] Friar J L 2013 *Phys. Rev. C* **88** 034003
- [45] Emmons S B, Ji C, Platter L 2021 *J. Phys. G* **48** 035101
- [46] Lensky V, Hagelstein F, Pascalutsa V 2022 *Eur. Phys. J. A* **58** 224
- [47] Lensky V, Hagelstein F, Pascalutsa V 2022 *Phys. Lett. B* **835** 137500
- [48] Carlson C E, Gorchtein M, Vanderhaeghen M 2014 *Phys. Rev. A* **89** 022504
- [49] Nevo Dinur N, Ji C, Bacca S, Barnea N 2016 *Phys. Lett. B* **755** 380
- [50] Ji C, Nevo Dinur N, Bacca S, Barnea N 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 143402
- [51] Ji C, Bacca S, Barnea N, Hernandez O J, Nevo-Dinur N 2018 *J. Phys. G* **45** 093002
- [52] Wiringa R B, Stoks V G J, Schiavilla R 1995 *Phys. Rev. C* **51** 38
- [53] Pudliner B S, Pandharipande V R, Carlson J, Wiringa R B 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 4396
- [54] Entem D R, Machleidt R 2003 *Phys. Rev. C* **68** 041001
- [55] Navrátil P 2007 *Few-Body Syst.* **41** 117
- [56] Pohl R, Nez F, Udem T, et al. 2017 *Metrologia* **54** L1
- [57] Parthey C G, Matveev A, Alnis J, Pohl R, Udem T, Jentschura U D, Kolachevsky N, Hänsch T W 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 233001
- [58] Shiner D, Dixon R, Vedantham V 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 3553
- [59] van Rooij R, Borbely J S, Simonet J, Hoogerland M D, Eikema K S E, Rozendaal R A, Vassen W 2011 *Science* **333** 196
- [60] Cancio Pastor P, Consolino L, Giusfredi G, De Natale P, Inguscio M, Yerokhin V A, Pachucki K 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 143001

- [61] Zheng X, Sun Y R, Chen J J, Jiang W, Pachucki K, Hu S M 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 263002
- [62] Rengelink R J, Werf Y, Notermans R P M J W, Jannin R, Eikema K S E, Hoogerland M D, Vassen W 2018 *Nature Phys.* **14** 1132
- [63] Huang Y J, Guan Y C, Peng J L, Shy J T, Wang L B 2020 *Phys. Rev. A* **101** 062507
- [64] Khriplovich I B, Milshtein A I, Petrosian S S 1996 *Phys. Lett. B* **366** 13
- [65] Khriplovich I B, Milstein A I 2004 *J. Exp. Theor. Phys.* **98** 181
- [66] Faustov R N, Martynenko A P 2003 *Phys. Rev. A* **67** 052506
- [67] Faustov R N, Martynenko A P, Martynenko G A, Sorokin V V 2014 *Phys. Rev. A* **90** 012520
- [68] Krauth J J, Diepold M, Franke B, Antognini A, Kottmann F, Pohl R 2016 *Ann. Phys.* **366** 168
- [69] Friar J L, Payne G L 2005 *Phys. Lett. B* **618** 68
- [70] Kalinowski M, Pachucki K, Yerokhin V A 2018 *Phys. Rev. A* **98** 062513
- [71] Antognini A, Hagelstein F, Pascalutsa V 2022 *Ann. Rev. Nucl. Part. Sci.* **72** 389
- [72] Tomalak O 2019 *Eur. Phys. J A* **55** 64
- [73] Antognini A, Lin Y H, Meißner U G 2022 *Phys. Lett. B* **835** 137575
- [74] Tomalak O 2019 *Phys. Rev. D* **99** 056018
- [75] Lin Y H, Hammer H W, Meißner U G 2021 *Phys. Lett. B* **816** 136254
- [76] Lin Y H, Hammer H W, Meißner U G 2021 *Eur. Phys. J. A* **57** 255
- [77] Lin Y H, Hammer H W, Meißner U G 2022 *Phys. Rev. Lett.* **128** 052002
- [78] Kelly J J 2004 *Phys. Rev. C* **70** 068202

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

Nuclear structure effects to atomic Lamb shift and hyperfine splitting^{*}Ji Chen^{1)2)†}1) (*Key Laboratory of Quark and Lepton Physics, Institute of Particle Physics, Central China Normal University, Wuhan 430079, China*)2) (*Southern Center for Nuclear-Science Theory, Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Huizhou 516000, China*)

(Received 31 July 2024; revised manuscript received 8 September 2024)

Abstract

The development of precision atomic spectroscopy experiments and theoretical advancements plays a crucial role in measuring fundamental physical constants and testing quantum electrodynamics (QED) theories. It also provides a significant platform for studying the internal structure of atomic nuclei and developing high-precision nuclear structure theories. Nuclear structure effects such as charge distribution, magnetic moment distribution, and nuclear polarizability have been accurately determined in many atomic spectroscopy experiments, significantly enhancing the precision of nuclear structure detection.

This paper systematically reviews the theoretical research and developments on the corrections of two-photon exchange (TPE) effects on the Lamb shift and hyperfine structure (HFS) in light ordinary and muonic atoms. Advanced nuclear force models and *ab initio* methods are employed to analyze the TPE nuclear structure corrections to the Lamb shift in a series of light muonic atoms. The paper compares the calculation of TPE effects from various nuclear models and evaluates the model dependencies and theoretical uncertainties of TPE effect predictions.

Furthermore, the paper discusses the significant impact of TPE theory on explaining the discrepancies between experimental measurements and QED theoretical predictions in atomic hyperfine structures, resolving the accuracy difficulties in traditional theories. Detailed analyses of TPE effects on HFS in electronic and muonic deuterium using pionless effective field theory show good agreement with experimental measurements, validating the accuracy of theoretical predictions.

The theoretical studies of TPE effects in light atoms are instrumental for determining nuclear charge radii and Zemach radii from spectroscopy measurements. These results not only enhance the understanding of nuclear structure and nuclear interactions but also offer crucial theoretical guidance for future experiments, thereby advancing the understanding of the proton radius puzzle and related studies.

Keywords: two-photon exchange, nuclear *ab initio* method, Lamb shift, hyperfine splitting**PACS:** 21.45.-v, 21.60.De, 25.20.-x, 36.10.Ee**DOI:** 10.7498/aps.73.20241063**CSTR:** 32037.14.aps.73.20241063

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12175083, 12335002, 11805078).

† E-mail: jichen@ccnu.edu.cn

专题: 少电子原子分子精密谱

高电荷态类硼离子 ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ 跃迁的实验和理论研究进展*刘鑫¹⁾ 汶伟强²⁾ 李冀光³⁾ 魏宝仁¹⁾ 肖君^{1)†}

1) (复旦大学现代物理研究所, 核物理与离子束应用教育部重点实验室, 上海 200433)

2) (中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

3) (北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)

(2024 年 8 月 27 日收到; 2024 年 9 月 9 日收到修改稿)

高电荷态离子 (highly charged ion, HCI) 的精细结构及辐射跃迁性质的精确测量不仅可以检验基本物理模型, 包括: 强场量子电动力学 (quantum electrodynamics, QED) 效应、电子关联效应、相对论效应、原子核效应等, 而且能够为天体物理和聚变等离子体物理提供关键原子物理参数. 相对于研究较多的类氢和类锂离子体系, 类硼离子的精细结构禁戒跃迁的相对论效应和 QED 效应的贡献很大, 高精度实验测量与理论计算为进一步检验多电子体系的基本物理模型提供了重要途径. 此外, 类硼离子也被认为是最佳的高电荷态离子光钟候选体系. 本文主要介绍了类硼离子基态 ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ 跃迁的实验和理论研究最新进展, 概述了其精细结构和超精细结构的研究现状, 并讨论了使用电子束离子阱结合高分辨光谱学实验技术开展类硼离子超精细分裂实验测量的方案, 为未来开展类硼离子超精细分裂实验研究并在更高精度上检验 QED 效应, 提取原子核磁化分布半径, 检验相关的核结构模型等研究提供了参考.

关键词: 高电荷态离子, 超精细结构, 量子电动力学, 高电荷态离子光钟**PACS:** 31.15.aj, 32.10.Fn, 33.15.Pw, 31.30.J-**DOI:** 10.7498/aps.73.20241190**CSTR:** 32037.14.aps.73.20241190

1 引言

高电荷态离子 (highly charged ion, HCI), 又称高离化态离子, 是指原子被电离掉多个核外电子后处在高度带电状态的离子, 其广泛分布于各种天体和人造等离子体中^[1]. 与中性原子及低电荷态离子相比, 高电荷态离子随着原子序数 Z 以及离子电荷态的不断增高, 其核外电子所感受到的原子库仑场强不断增强, 离子能级结构中涉及的量子电动力学 (quantum electrodynamics, QED) 效应、相对论效应、超精细分裂以及原子核尺寸效应等会急

剧增大, 这些效应对离子能级结构产生的影响也会更明显^[2]. 其中 HCI 的精细结构和基态能级超精细分裂 (hyperfine splitting, HFS) 的精密测量为精确检验 QED 效应和研究原子核性质提供了一种绝佳的实验研究检验手段^[3].

类硼离子结构如图 1 所示, 其 $1s^2 2s^2 2p \, {}^2P_{1/2}$ 和 ${}^2P_{3/2}$ 能级在非相对论框架内是简并的, 能级分裂的大小主要由相对论效应和 QED 效应决定. 因此, 对 $1s^2 2s^2 2p \, {}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ 跃迁的波长和跃迁速率的精确测量, 可以对电子关联效应、相对论效应和 QED 效应等开展高精度的检验. 此外, 在类硼离子的等电子序列中, 其磁偶极跃迁在天体物理和实验室人

* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFA1602504) 和国家自然科学基金 (批准号: 12374228, 12393824, 12474250) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xiao_jun@fudan.edu.cn

造等离子体的温度、密度和丰度诊断应用中具有非常重要的意义^[4-9]. 这些跃迁线的强度对等离子体的电子密度、温度和电荷状态非常敏感, 尤其是类硼离子 $1s^2 2s^2 2p \ ^2P_{3/2} \rightarrow \ ^2P_{1/2}$ 间的磁偶极跃迁是许多日冕线的起源, 因此研究天文观测相关的类硼离子的谱线有助于分析日冕、行星状星云^[10] 和太阳耀斑^[11]. 除此之外, 部分中 Z 类硼离子的基态禁戒跃迁位于光学波段且 $^2P_{3/2}$ 能级的寿命为毫秒量级, 使其不仅具有非常窄的跃迁线宽, 还对外部磁场、黑体辐射和斯塔克效应等引起的扰动不敏感. 因此, 基于类硼离子的基态精细结构跃迁的 HCI 光钟有望在实验精度上突破目前最先进的光晶格和单电荷态离子光钟^[12], 还对检验精细结构常数 α 随时空的变化以及洛伦兹局域不变性等尤为敏感, 为探索标准模型之外的新物理提供可能^[4,13,14].

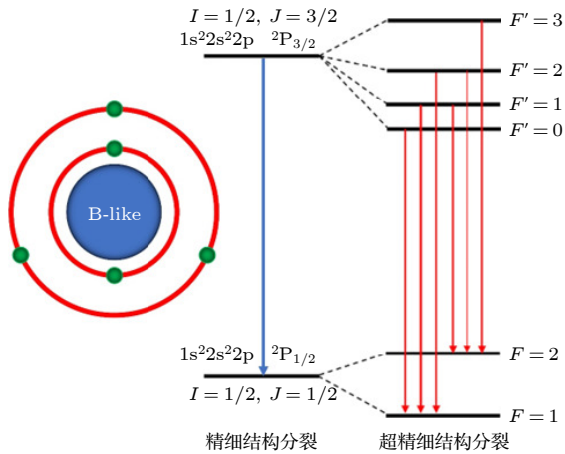


图 1 类硼离子结构示意图 (以核自旋为 $1/2$ 的类硼离子为例)

Fig. 1. Schematic structure of boron like ions (Take the example of a boron like ion with a nuclear spin of $1/2$).

目前, 国际上开展高电荷态离子精密光谱实验研究主要基于电子束离子阱 (electron beam ion trap, EBIT) 和重离子储存环 (heavy-ions storage ring) 两类装置. 类硼离子精细结构的实验研究从天文观测开始^[15], 然后在实验室开展发射光谱测量^[16-18], 再发展到利用激光结合 EBIT 开展的精密光谱测量^[19], 最近利用量子逻辑光谱成功实现了首个高电荷态离子能级精密测量实验研究^[20], 并实现了基于类硼 Ar^{13+} 离子中的 $^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ 跃迁的 HCI 光钟^[12]. 类硼 Ar^{13+} 离子光钟的成功实现, 不仅使得 M1 跃迁的频率不确定度提高到 10^{-16} 量级, 还将 $1s^2 2s^2 2p \ ^2P_{3/2} \rightarrow \ ^2P_{1/2}$ 的绝对跃迁频率和同位素位移 (^{40}Ar

对 ^{36}Ar) 的不确定度分别提高了 8 个和 9 个数量级, 这些精密测量高精度检验了 QED 效应和核反冲效应, 并提升同位素位移计算精度, 同时也对理论计算提出了更高的挑战.

伴随着实验测量精度的不断提升, 类硼离子的理论研究由最开始的非相对论的 Hartree-Fock 方法, 还发展了基于相对论的多组态 Dirac-Hartree-Fock (MCDHF) 方法和多体微扰方法, 这些方法使得类硼离子基态精细结构分裂结果计算精度得到了显著提高, 这不仅深入探究了电子关联效应对精细结构的影响, 还实现了对超精细结构的精确预测. 高电荷态离子超精细分裂理论计算方面也获得了重要进展, 对于少电子体系高电荷态离子的超精细分裂的研究, 已经完成了类氢离子^[21-28], 类锂离子^[22,24,29-31] 和类铍离子^[31] 的计算. 对于类硼离子, 其基态能级的超精细分裂只有磁偶极相互作用, 相对于包括了磁偶极和电四极相互作用的激发态能级的超精细分裂更简单, 更有利于高精度的理论计算. 另外一方面, 基态能级的超精细分裂的值比激发态能级超精细分裂的值更大, 分裂的能级数量更少, 呈现的光谱结构相对更简单, 因而也更有利于实验测量. 从 1995 年对类氢和类锂离子的超精细分裂的首次计算^[32], 到 Shabaev 等^[33] 和 Volotka 等^[34] 提出由于同核不同电荷态的高电荷态离子超精细分裂中存在特定差异, 对这些不同电荷态的离子的研究可以降低甚至消除玻尔-魏斯科普夫 (Bohr-Weisskopf, BW) 效应在 QED 等基本物理检验中带来的影响. 然而, 当时德国 ESR 上开展了类氢和类锂 $^{209}\text{Bi}^{80+, 82+}$ 离子超精细结构精密激光光谱学实验, 发现实验结果和理论计算结果存在超过 7 个标准差的误差^[24], 引起了所谓的“Hyperfine Puzzle”^[35,36]. 虽然后来被证明这是由于对原子核的性质不了解导致的差异^[37], 但为了加深对原子核性质的理解, 人们开始对类硼离子的超精细分裂开展研究, 同核的类氢和类硼离子或者类锂和类硼离子的特定差异研究可以减小 BW 效应的影响. 尽管当前对类硼离子超精细分裂的理论研究有了一定进展^[38-40], 但有关类硼离子超精细分裂的实验测量并未有实验报道.

本文主要总结了国际上利用 EBIT 和储存环等装置开展类硼离子精细结构以及超精细结构光谱精密测量的实验和理论研究进展. 在第 2 节介绍类硼离子基态精细结构和超精细结构理论研究进

展. 在第 3 节介绍类硼离子基态精细结构和超精细分裂的实验研究进展. 最后, 在第 4 节对本文作简要总结, 提出当前研究遇到的主要问题和挑战, 并展望了今后的研究目标和方向.

2 理论研究进展

2.1 类硼离子基态精细结构理论研究进展

对于类硼离子基态精细结构的理论研究, 1979 年, Cheng 等^[41]利用基于 MCDF 方法对类硼等电子序列中的一部分高 Z 离子进行了广泛的研究, 为类硼离子基态精细结构提供了可靠的理论数据, 对于理解这些离子的电子结构和相关物理性质具有重要意义. 1987 年, Verhey 等^[42]使用基于 MCDF 的变体 extended average level (MCDF-EAL) 方法对类硼等电子序列离子基态精细结构能级之间的 M1 跃迁进行了计算. 1996 年, Safronova 等^[43]用 RMBPT 方法计算了 $5 \leq Z \leq 100$ 的类硼离子的 15 个态的能量, 其中包含了二阶的 Breit-Coulomb 相互作用. 2001 年, Charro 等^[44]对类硼等电子序列离子中的 M1 和 E2 跃迁概率进行了相对论量子缺陷轨道计算, 对每条跃迁线沿着等电子序列的跃迁强度规律也进行了相应的研究.

基于 EBIT 上类硼 Ar^{13+} 离子的高精度光谱实验测量结果, 2005 年, Tupitsyn 等^[45]使用 Dirac-Fock-Sturm 的组态相互作用 (CIDFS) 方法来考虑电子关联效应, 计算了类硼离子的 $2s^2 2p \ ^2P_{3/2} \rightarrow \ ^2P_{1/2}$ 的跃迁速率, 为理解类硼离子的跃迁机制提供了重要的数据支持, 并验证了 CIDFS 方法在电子关联效应和跃迁速率计算中的应用价值. 2005 年, Koc^[46]使用相对论组态相互作用方法 (relativistic configuration interaction, RCI) 方法, 计算了 $31 \leq Z \leq 60$ 类硼离子 $1s^2 2s^2 2p \ ^2P_{3/2}$ 和 $1s^2 2s^2 p^2 \ ^4P_{1/2}$ 两个态的跃迁能. 这些结果不仅为高 Z 类硼离子的光谱分析提供了重要的理论数据支持, 还验证了 MRRCI 方法在处理复杂电子系统相对论效应和电子关联效应方面的强大能力.

2006 年, Volotka 等^[47]基于 CIDFS 方法计算了 αZ 中类硼离子基态精细结构能级间 M1 跃迁的单电子 QED 修正. 2009 年, Koc^[48]再次使用 MRRCI 方法, 计算了 $14 \leq Z \leq 30$ 类硼离子 $^2P_{3/2}$ 能级的寿命, 还通过评估电子自能和真空极化估计了 QED 修正. 2012 年, Rynkun 等^[49]根据 RCI 计

算, 报道了 $7 \leq Z \leq 30$ 之间的所有类硼离子 $1s^2 2s^2 2p$, $2s^2 p^2$ 和 $2p^3$ 组态中 E1, M1, E2, M2 跃迁线的能量、跃迁速率、线强度、振荡强度和寿命. 2013 年, Artemyev 等^[50]利用 QED 从头计算方法对 $17 \leq Z \leq 100$ 类硼离子基态的精细结构分裂进行了计算, 同时还考虑了一些高阶的 QED 贡献. 他们在扩展的 Furry 图中评估了能级分裂, 并利用四个不同的屏蔽势来估计电子间关联的影响. 与以前的计算相比, 理论计算的准确性有了显著的提高. 2016 年, Fischer 等^[51]报道了 $Z = 8-29, 36$ 和 42 的类硼离子 $^2P_{3/2}$ 态寿命的全相对论变分计算的结果, 此研究不仅提供了新的高精度计算结果, 还通过验证不同理论方法的一致性, 为类硼离子的理论研究提供了坚实的基础. 2017 年, Malyshev 等^[52]对 $16 \leq Z \leq 96$ 类硼离子的基态电离能进行了高精度的 QED 计算, 显著提升了对高 Z 类硼离子电离能的理解, 展示了 QED 效应在计算中的重要性. 2018 年, Bilal 等^[53]计算了氦、铁、钼、钨四种元素的类硼离子基态精细结构能级之间的磁偶极 (M1) 跃迁线的强度, 利用一阶微扰理论计算了能级和波函数, 并且考虑了电子间相互作用和 Breit 相互作用.

2021 年, Natarajan^[54]用 MCDF 方法计算了 $14 \leq Z \leq 92$ 类硼离子 $1s^2 2s^2 2p$ 态的 M1 和 E2 两种精细结构能级之间的跃迁能量以及跃迁速率. 在活动空间近似中考虑并计算了电子与原子核的相互作用, 包括了有限核尺寸, Breit 相互作用和 QED 修正, 最终理论计算的结果与已有的实验和理论数据非常吻合. 同年, Liu 等^[55]在高精度实验结果的基础上, 用 QED 从头计算方法计算评估了类硼离子 S^{11+} 和 Cl^{12+} 中的 M1 跃迁能量, 并与实验数据进行比较, 这为在少电子 HCI 体系中进行中高精度测试 QED 效应和电子关联效应提供了可能. 当前研究表明, 通过 MCDHF 方法系统的考虑电子关联效应和计算 QED 修正, 能够准确计算并获得类硼离子的精细结构相关的物理数据. 此外, RMBPT 方法在类硼离子的精细结构计算中通过系统地考虑相对论效应和电子关联效应, 能够有效地处理电子之间的多体相互作用, 特别是对于高电荷态离子, 通过多阶微扰计算逐步改进计算精度, 能够高精度计算能级分裂、跃迁速率和跃迁强度等重要物理量. 类硼离子精确的理论计算结果如图 2 所示. 截止目前, 从低 Z 到高 Z 类硼离子精细结构的理论计算相对精度达到 $10^{-4} - 10^{-5}$ 量级.

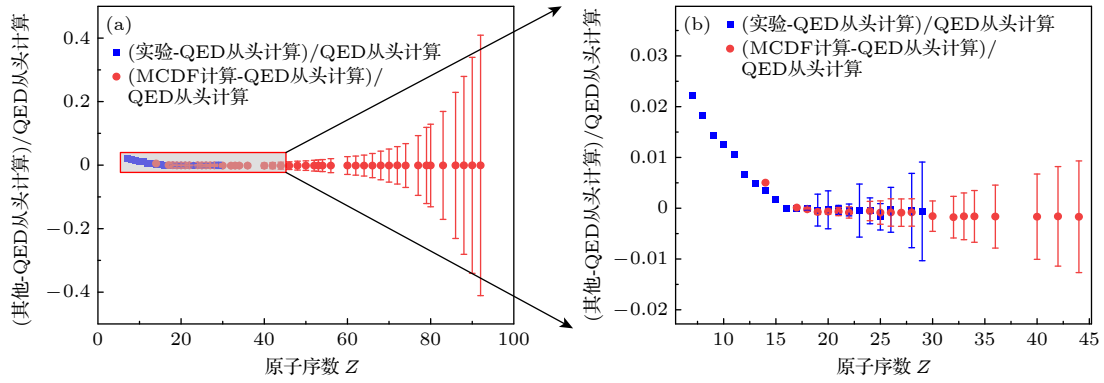


图 2 (a) 通过 QED 从头计算的类硼离子 $2P_{3/2} \rightarrow 2P_{1/2}$ 禁戒跃迁能量的结果与实验结果和 MCDF 计算结果的对比 (QED 从头计算^[50]; MCDF^[54]; 实验结果^[6,12,55,56]); (b) $Z < 45$ 的放大图

Fig. 2. (a) Comparison of the results of the forbidden transition energies of the boron-like ions $2P_{3/2} \rightarrow 2P_{1/2}$ calculated by *ab initio* with experimental and MCDF calculations results (*ab initio*^[50]; MCDF^[54]; experimental results^[6,12,55,56]); (b) enlarged view of $Z < 45$.

2.2 类硼离子基态超精细结构理论研究进展

在精细结构理论计算精度提高的同时, 关于超精细分裂的理论计算也在不断发展. 超精细结构计算的重点是通过精确的量子力学方法, 描述原子或分子中电子与原子核之间的相互作用以及电子之间的相互作用, 从而计算出超精细能级分裂和相关的物理性质. 对于类硼离子, 其基态超精细分裂能量 ΔE 可以表示为^[38,57]:

$$\Delta E = \alpha(\alpha Z)^3 g_I \frac{m_e}{m_p} \frac{2I+1}{36} \frac{1}{(1+m_e/M)^3} \times \left[A(\alpha Z)(1-\delta)(1-\varepsilon) + \frac{1}{Z} B(\alpha Z) + \frac{1}{Z^2} C(Z, \alpha Z) + \chi_{\text{QED}} \right], \quad (1)$$

其中 $g_I = \mu/(\mu_N I)$ 是磁矩为 μ 、自旋为 I 的原子核的 g 因子; α 为精细结构常数; Z 为核电荷数; m_e 和 m_p 分别为电子和质子的质量; $A(\alpha Z)$ 为相对论修正因子; δ 为核电荷分布修正因子; ε 为核磁化分布 (BW) 修正因子; $B(\alpha Z)$ 和 $C(Z, \alpha Z)$ 分别表示电子间相互作用的一阶修正和高阶修正项; χ_{QED} 为 QED 辐射修正项.

2001 年, Shabaev 等^[33] 在对类氢、类锂 Bi 离子的研究中证明了在同核不同电荷态离子 (如类氢、类锂和类硼离子) 的超精细分裂的特定差异中, 通过修正 BW 效应可以实现 QED 效应的检验精度到 1% 左右. 2008 年, Volotka 等^[38] 使用严格 QED 方法和大规模 CIDFS 方法, 首次开展了类硼离子超精细分裂的理论研究, 计算了 $7 \leq Z \leq 28$ 之间的

类氢、类锂和类硼离子的基态能级超精细分裂. 他们在考虑了多种单环辐射和高阶多体效应修正的基础上使用单粒子核模型评估 BW 效应的影响, 其计算结果的不确定度达到了 0.01%. 中 Z 区域类硼离子超精细分裂的计算结果给出的不确定度为 0.04%—0.06%, 但该结果仍需实验验证. 2017 年, Ullmann 等^[24] 在 ESR 上通过激光精密谱获得了更高精度的类氢和类锂 Bi 离子的基态超精细分裂结果, 但与 2012 年 Volotka 等^[34] 计算的类氢和类锂 Bi 离子理论值之间仍存在约 0.5% 的差异. 他们认为这个差异主要源于核磁矩测量的误差以及理论计算中的 QED 效应受到 BW 效应的影响. 为解决这些问题, Shabaev 等提出可通过同核类氢和类硼或同核类锂和类硼离子的超精细分裂的特定差异来实现更高精度的 QED 效应的检验. 因此, 2019 年 Glazov 等^[39] 使用严格 QED 方法和大规模 CIDFS 方法计算了中高 Z 区域 ($Z = 49$ —83) 类硼离子的基态超精细分裂, 考虑了更高阶电子间相互作用的贡献. 他们不仅修正了 QED 值的有效势, 还在单粒子核模型中纳入了核磁化分布的影响, 最终计算结果的不确定度为 0.03%—0.18%. 截至目前, 基态超精细分裂的理论计算已覆盖大部分类硼离子, 类硼离子超精细分裂的理论研究表明, 在利用 MCDHF 大规模 CIDFS 等理论方法通过考虑核电荷分布、核磁化分布以及 BW 效应等修正因素后, 计算结果的精度和准确性得到显著提升, 亟需类硼离子超精细分裂的实验测量结果.

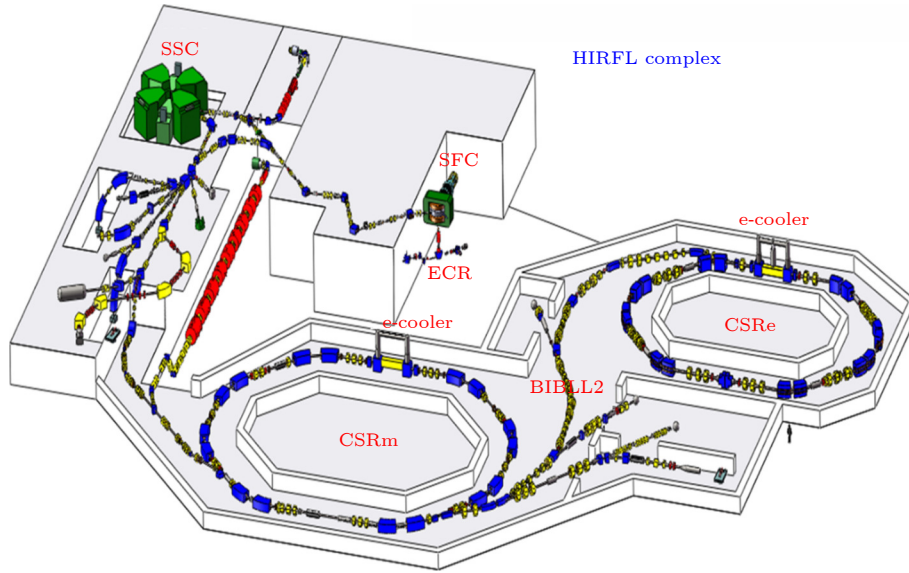


图3 兰州重离子储存环示意图, 包括 ECR 离子源、扇聚焦回旋加速器 (SFC)、大型分离扇回旋加速器 (SSC)、SSC 直线注入器 (SSC Linac)、冷却储存环主环 (CSRm) 和实验环 (CSRe)^[62]

Fig. 3. Schematic diagram of the heavy ion storage ring in Lanzhou, includes the ECR ion source, the sector focusing cyclotron (SFC), the large separating sector cyclotron (SSC), the SSC linear injector (SSC Linac), the CSRm and the CSRe^[62].

3 实验研究进展

3.1 实验装置简介

国际上主要利用两类实验装置开展高电荷态离子能级结构的精密测量, 分别是重离子冷却储存环^[58]和 EBIT^[17]. 重离子冷却储存环是一种利用大型加速器加速并利用储存环约束高电荷态离子的实验装置, 适合开展高精度重离子谱学实验研究^[59,60]. 目前国际上只有两台重离子冷却储存环装置在运行, 分别是德国的达姆施塔特的重离子研究所的实验冷却储存环 (experimental storage ring, ESR)^[61]和我国中国科学院近代物理研究所的重离子冷却储存环 (heavy ion cooler storage ring, HIRFL-CSR)^[62], 如图 3 所示为我国位于兰州的重离子储存环的示意图. 值得一提的是, 由中国科学院近代物理研究所负责筹建的我国“十二五”大科学装置, 强流重离子加速器装置 (high intensity heavy ion accelerator facility, HAIF) 也即将建成于广东惠州^[63]. 总体而言在重离子冷却储存环上开展的高电荷态类硼离子的工作相对较少^[64–67], 大部分类硼离子的研究工作主要还是在 EBIT 中开展的.

EBIT 是一种集光源和离子源于一身, 可以产生并约束高电荷态离子的装置, 其装置原理结构如图 4 所示. 电子束从电子枪中被引出后, 被漂移管和电子枪之间的高电压差加速. 同时, 电子束受到

超导线圈产生的强磁场约束, 使得电子束在中心漂移管段时半径达到最小. 在中心漂移管中, 电子束与引入阱中的低电荷态离子或中性原子分子碰撞, 使离子或原子的电子不断被剥离, 电荷态不断升高, 直至达到平衡状态. 通过调节注气量、电子束能量和势阱深度等参数, 可以选择性的产生所需要价态的离子. 阱区的高电荷态离子和电子之间会发生丰富的原子过程, 包括电子碰撞电离 (electron impact ionization, EII)、电子碰撞激发 (electron impact excitation, EIE)、辐射退激 (radiative de-excitation)、碰撞退激 (collisional de-excitation)、

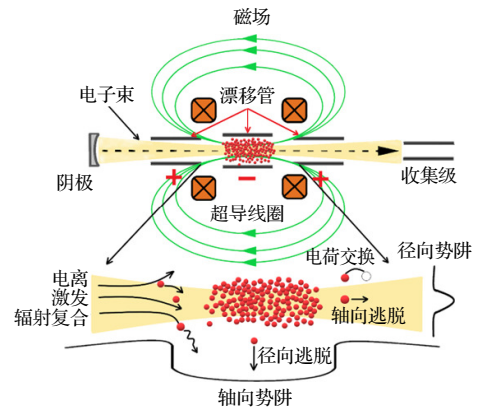


图4 电子束离子阱 EBIT 的原理结构图以及其中发生的一些原子物理过程^[68]

Fig. 4. Schematic diagram of the principle structure of an electron beam ion trap and some atomic processes occurring within^[68].

表 1 已有 EBIT 的主要参数
Table 1. Main parameters of available EBIT.

名称	年份	国家	能量/keV	束流/mA/	磁场/T	参考文献
Super EBIT	1986	美国	10—200	150	3	[79]
EBIT-II	1993	美国	30	200	3	[80]
NIST EBIT	1993	美国	33	200	3	[81]
Oxford EBIT	1993	英国	0.7—50	200	2.8	[82]
Berlin EBIT	1997	德国	40	200	3	[83]
Tokyo EBIT	1996	日本	180	330	5	[84]
Heidelberg EBIT	2000	德国	100	535	8	[85]
Shanghai EBIT	2005	中国	130	160	5	[86]
Stockholm EBIT	2007	瑞典	27	150	3	[87]
TITAN EBIT	2007	加拿大	27	500		[88]
CoBIT	2008	日本	0.1—1	10	0.2	[89]
SH-PermEBIT	2012	中国	0.06—5	10.2	0.48	[73]
SH-HtscEBIT	2013	中国	0.03—4	10	0.25	[74]
HC-EBIT	2018	德国	10	80	0.86	[90]
SW-EBIT	2019	中国	0.03—4	9	0.21	[77]

辐射复合 (radiative recombination, RR)、双电子复合 (dielectronic recombination, DR), 以及离子与离子之间的电荷交换等. 在这些过程中, 往往伴随着各种不同能量的光子吸收或出射, 对这些发射光子波长的精密测量便能反映出离子的能级结构信息.

EBIT 具有体积小、运行灵活的特点, 同时在 EBIT 中进行高电荷态离子的光谱测量基本不需要考虑多普勒频移等问题, 因此, 结合高分辨光谱仪及高精度光谱校刻就可以实现高电荷态离子能级的精密测量, 如表 1 所列, 目前国际上主要有美国劳伦斯立弗莫尔国家实验室的 LLNL EBIT^[69]、美国国家标准科学与技术研究院的 NIST EBIT^[70]、德国马普核物理研究所的 Heidelberg EBIT^[20]、日本东京电气通信大学的 Tokyo EBIT^[71] 等多台超级 EBIT 装置以及上述部分单位的小型 EBIT 装置在开展高电荷态离子物理实验研究. 我国复旦大学自主研制的上海 EBIT 是国内唯一一台超级 EBIT 装置^[72], 复旦大学还先后研制了多台小型 EBIT 装置^[73,74]. 近年来中国科学院近代物理研究所、中国科学院国家天文台、中国科学院精密测量科学与技术创新研究院及西北师范大学等多家单位也先后在一些特定领域利用小型 EBIT 装置开展高电荷态离子精密谱学实验研究^[75–78].

3.2 类硼离子精细结构实验研究进展

类硼高电荷态离子谱学的实验研究, 可以追溯到 1943 年, Edlén^[15] 利用天文观测提供了类硼等电子序列的 M1 跃迁波长. 1983 年, Edlén^[6] 使用

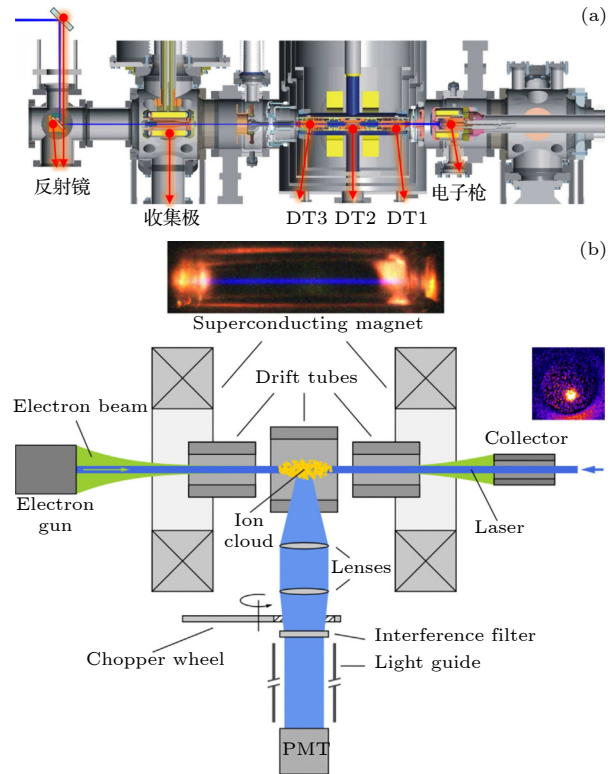


图 5 (a) 德国马克斯-普朗克研究所的激光精密谱学实验装置^[93]. 蓝色激光束通过反射镜从 EBIT 的收集极进入 EBIT 的中心漂移管, 与高电荷态离子相互作用; (b) Ar^{13+} 离子的激光结合精密谱学实验原理图^[19]

Fig. 5. (a) Laser Precision Spectroscopy Experimental Setup in Max Planck Institute of Germany^[93]. The blue laser beam passes through a reflector from the collection pole of the EBIT into the central drift tube of the EBIT, where it interacts with highly charged state ions; (b) principle Diagram of Laser-Combined Precision Spectroscopy Experiment for Ar^{13+} ion^[19].

MBPT 方法得到的计算结果与 1943 年天文观测结果进行了比较, 解析了早期的实验数据. 但是天文观测的精度小于 10^{-4} , 为了获得更精确的类硼离子光谱. 1997 年, Bieber 等^[16]在 Oxford EBIT 上对类硼 Ar^{13+} 离子中 $1s^2 2s^2 2p\ ^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ 的 M1 精细结构跃迁进行了高精度测量, 该跃迁位于可见光波段, 波长测量的精度为 7×10^{-6} , 这为多电子体系原子结构的计算提供了一个重要的实验参考. 2000 年, Träbert 等^[65-67,91]在德国 TSR 和美国 LLNL EBIT 上先后测量了类硼 Cl^{12+} , Ar^{13+} 和 Ti^{17+} 离子中 $1s^2 2s^2 2p\ ^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ 的 M1 跃迁的跃迁概率. 他们首次提出来自 Cl^{12+} 离子的这条 M1 跃迁线是日冕线, 发现当时理论计算对类硼离子体系 M1 跃迁概率预测的不确定度小于 10%.

类硼 Ar^{13+} 离子基态精细结构的跃迁研究是整个类硼离子精密测量研究中最具有代表性的工作. 2003 年, Draganić 等^[17]利用 Heidelberg EBIT 对类硼 Ar^{13+} 中 $1s^2 2s^2 2p\ ^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ 的跃迁能进行了高精度测量, 在改善了光谱校刻等实验装置的基础上, 其实验测量的精度比 1997 年 Bieber^[16]在 Oxford EBIT 上测量的精度高了 200 倍, 显示出 EBIT 在少电子体系中研究 QED 效应的巨大潜力. 2006 年, Lapierre 等^[92]在 Heidelberg EBIT 上以亚 10^{-6}

的精度测定了 Ar^{13+} 离子的 $1s^2 2s^2 2p\ ^2P_{3/2}$ 亚稳态能级的寿命. 同年 Orts 等^[18]在 Heidelberg EBIT 上不仅观测到了 $^{40}\text{Ar}^{13+}$ 的塞曼分裂, 还完成了类硼 $^{36}, ^{40}\text{Ar}^{13+}$ 同位素位移的精密测量, 并研究了其中的相对论电子关联效应、QED 效应和核反冲效应. 随着激光光谱技术的发展, 2011 年, Mäckel 等^[19]利用激光结合 Heidelberg EBIT 上针对类硼 Ar^{13+} 离子的禁戒跃迁 $1s^2 2s^2 2p\ ^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ 实现了共振激光光谱实验, 其实验装置及原理图见图 5 所示, 他们使用蒸发冷却技术获得了更高分辨的波长, 测得该跃迁波长为 441.25568(26) nm, 精度达到亚 10^{-6} 数量级.

在类硼 Ar^{13+} 离子激光光谱的测量中, 尽管已经通过蒸发冷却大大降低了 EBIT 中离子的多普勒效应带来的影响, 但是激光光谱的实验精度还远远达不到作为光学频率标准. 为了进行更高精度的光谱测量实现高电荷态离子光钟, 必须充分考虑并有效克服多普勒效应所带来的影响. 将 EBIT 中产生的离子引出并注入到 Penning 阱或 Paul 阱中进一步冷却, 从而减少多普勒效应的影响, 可将实验测量的精度进一步提高到 10^{-9} 水平. 2015 年, Schmöger 等^[94]在 EBIT 中产生 $^{40}\text{Ar}^{13+}$, 通过中心漂移管上施加的快速高压脉冲, 将 $^{40}\text{Ar}^{13+}$ 离子引出减速并注入到 Paul 阱中, 如图 6 所示, 随后 $^{40}\text{Ar}^{13+}$ 离

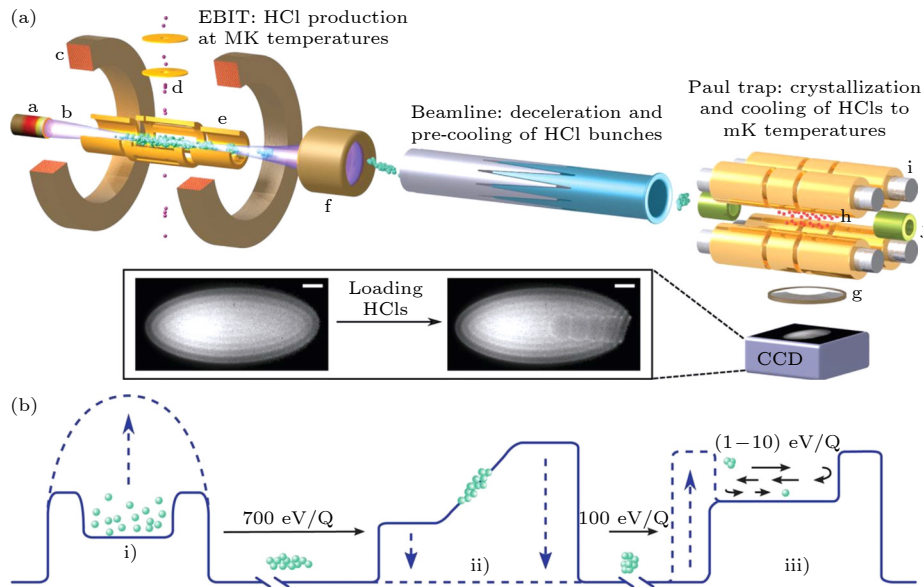


图 6 (a) 实验装置示意图, 包括一个作为 HCl 生产场所的 EBIT、一条用于减速和减少 HCl 串能量扩散的光束线、一个具有外部离子注入功能的低温保罗阱 (用于存储 HCl 并将其协同冷却至毫开尔文状态) 以及一个用于在 313 nm 处对 Be^+ 冷却剂离子进行激光诱导荧光检测的成像系统^[94]; (b) 离子引出过程中漂移管电压变化示意图^[94]

Fig. 6. (a) Illustration of experimental setup consisting of an EBIT as HCl production site, a beamline for deceleration and reduction of energy spread of HCl bunches, a cryogenic Paul trap with external ion injection capabilities for HCl storage and sympathetic cooling to the millikelvin regime, and an imaging system for laser-induced fluorescence detection of the Be^+ coolant ions at 313 nm^[94]; (b) schematic of the drift tube voltage change during ion elicitation^[94].

子与经过激光冷却的 Be^+ 离子通过库仑相互作用实现协同冷却, 使得 $^{40}\text{Ar}^{13+}$ 在低温线形射频阱中被重新捕获, 实现了单个激光冷却的 Be^+ 离子对单个 Ar^{13+} 离子的协同冷却. 这个实验中, 高电荷态离子的温度从兆开 (MK) 量级降低到毫开 (mK) 量级, 温度下降了 7 个数量级, 不仅为开展高精度激光光谱学研究高电荷态离子扫清了主要障碍, 还为实现量子逻辑光谱提供了必要条件.

如图 7 所示是产生 HCI 和制备库仑晶体的时间序列图, 类硼 $^{40}\text{Ar}^{13+}$ 离子的库仑晶体制备完成后, 于 2020 年, Micke 等 [20] 对其进行了开创性的光学测量. 他们将 EBIT 产生的高电荷态氩离子与激光冷却后的 Be^+ 离子一起囚禁于线性 Paul 阱中, 通过协同冷却将 $^{40}\text{Ar}^{13+}$ 离子冷却到迄今为止最低的温度 ($< 50 \mu\text{K}$), 形成了一个双离子晶体. 同时使用量子逻辑光谱 [95] 精确解析了 $^{40}\text{Ar}^{13+}$ 离子的光谱结构, 主要包括 441 nm 禁戒跃迁的跃迁频率、激发态寿命和 g 因子, 测量精度达到 10^{-15} 数量级, 相对于传统光谱测量技术实现了 8 个数量级的精度提高, 并为高电荷态离子光钟的研究取得了关键的突破. 在高精度量子逻辑光谱的基础上, 2022 年, King 等 [12] 首次实现了基于类硼 Ar^{13+} 的 HCI 光钟, 将 Ar^{13+} 离子钟的系统频率的不确定性降低到 2.2×10^{-17} . 通过如图 8 所示的光学频率比较方法, 与单个 $^{171}\text{Yb}^+$ 离子的本地光学时钟进行比较, 并利用之前对其绝对频率的测量结果, 确定了该跃迁绝对频率的不确定度为 1.5×10^{-16} . 与 2006 年的工作相比, 同位素移动 ($^{36}, ^{40}\text{Ar}$) 的测量精度从 1895(93) MHz [18] 提高到 1878.11053251(11) MHz, 提高了 9 个数量级. 该跃迁的绝对跃迁频率和同位素移动 ($^{36}, ^{40}\text{Ar}$) 测量的不确定度提高了 8 个数量级 [96]. Ar^{13+} 光钟的建立, 不仅为 HCI 光钟的发展奠定了重要的实验基础, 还为未来探索超越标准模型的新物理提供了重要参考.

除此之外, 2021 年, Liu 等 [55] 在 SH-HtscEBIT 上测量了类硼 S^{11+} 和 Cl^{12+} 基态 $2\text{P}_{3/2} \rightarrow 2\text{P}_{1/2}$ 的 M1 跃迁波长, 实验精度达到 10^{-6} 量级. 图 9 显示了类硼离子 ($16 \leq Z \leq 29$) 基态 M1 跃迁的实验值 [6,55] 与 Artemyev 等 [50] 用 QED 从头计算方法计算的理论结果之间的跃迁能量差 (ΔE). 图 9 显示了类硼离子 ($16 \leq Z \leq 29$) 的实验值 (Edlén [6] 和 Liu 等的实验测量值) 与 Artemyev 等 [50] 用 QED 从头计算方法计算的理论结果之间的跃迁能差 (ΔE). 从

图 9 中可以看出, 在 Z 值为 18 左右的区域, 实验的精确度远高于理论, 理论与实验的结果是一致的. 因此, 对 $Z \geq 20$ 的高电荷类硼离子进行高精度的实验测量, 不仅有助于检验之前的实验结果 (见表 2) 以及 Artemyev 等的理论, 还为将来实现类硼离子超精细分裂的实验测量奠定了基础.

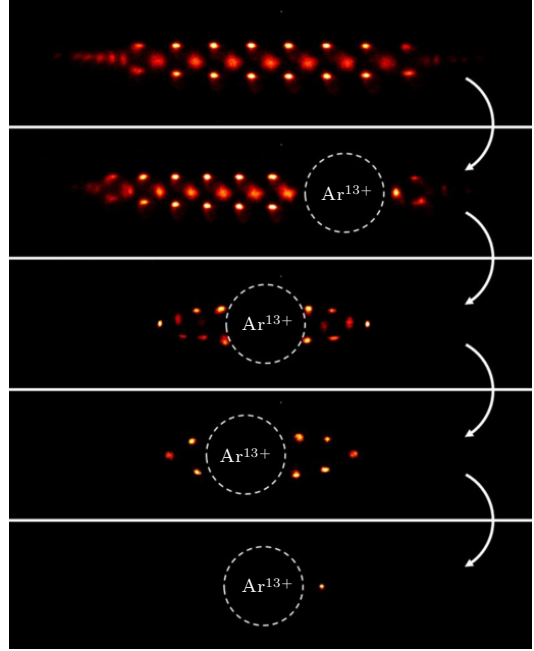


图 7 制备双离子晶体的时间序列, 从上到下依次为, 由 50—100 个荧光 $^9\text{Be}^+$ 离子组成的激光冷却库仑晶体被限制在保罗阱中. 单个 Ar^{13+} 离子沿晶体轴线注入, 共冷却, 最后与 $^9\text{Be}^+$ 共晶化. 由于高电荷状态对 $^9\text{Be}^+$ 的排斥作用, 它呈现为一个巨大的暗空洞. 在没有激光冷却的情况下, 多余的 $^9\text{Be}^+$ 离子通过调节 Paul 阱射频电势, 从而减少多余的离子. 最后, 制备出 $\text{Ar}^{13+}-^9\text{Be}^+$ 双离子晶体 [20].

Fig. 7. Time sequence of HCI recapture and two-ion crystal preparation. In order from top to bottom, a laser-cooled Coulomb crystal of 50–100 fluorescing $^9\text{Be}^+$ ions is confined in the Paul trap. A single Ar^{13+} ion is injected along the crystal axis, sympathetically cooled and finally co-crystallized with $^9\text{Be}^+$. It appears as a large dark void owing to the repulsion of the $^9\text{Be}^+$ by the high charge state. Excess $^9\text{Be}^+$ ions are removed by modulating the Paul trap radio-frequency potential in the absence of laser cooling, resulting in heating and ion losses. Finally, the $\text{Ar}^{13+}-^9\text{Be}^+$ two-ion crystal is prepared [20].

3.3 高电荷态离子超精细结构实验研究进展

近几十年来, 高电荷态离子的超精细分裂的相关实验, 主要也是在重离子冷却储存环和 EBIT 中开展的, 如表 3 所列, 1994 年 Klaft 等 [21] 首次使用激光结合德国重离子研究中心的重离子储存环

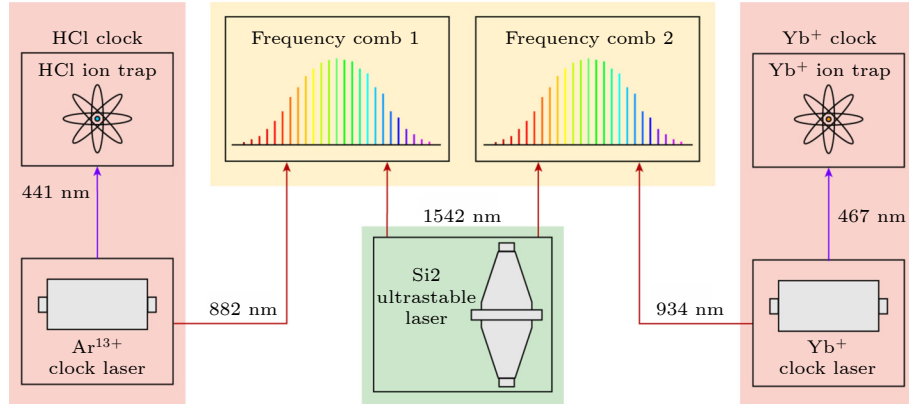


图 8 两个时钟激光器 (Ar^{13+} 和 $^{171}\text{Yb}^{+}$) 分别锁定在自己的本地腔体和频率梳上进行预稳定, 并通过数字控制环路最终转向相应的光学转换. 两个频率梳锁定在异常稳定的低温硅腔上. 通过这种方法, 每个光频梳可以获得其时钟激光器与稳定激光器之间的频率比^[12]
Fig. 8. Each of the two clock lasers (Ar^{13+} and $^{171}\text{Yb}^{+}$) is locked for pre-stabilization to its own local cavity and frequency comb, and ultimately steered to the corresponding optical transition by a digital control loop. The two frequency combs are locked to the exceptionally stable cryogenic silicon cavity Si2. This method yields for each comb the frequency ratio between its clock laser and the Si2-stabilized laser. The dedicated laboratories are linked through phase-stabilized optical fibres^[12].

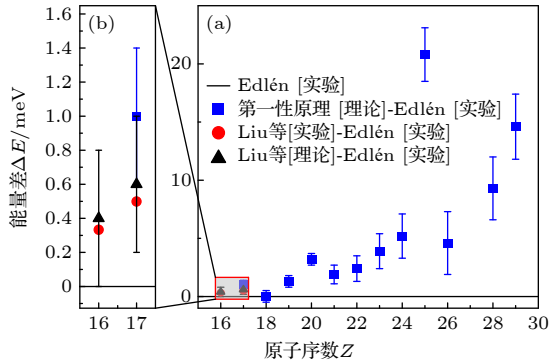


图 9 类硼离子 $16 \leq Z \leq 29$ 的计算结果与实验测量结果的比较^[55], 图中 0 处的黑色基线表示 Edlén^[6] 与自己结果的 ΔE , 蓝色■表示 QED 从头计算^[50] 理论计算结果与 Edlén^[6] 的 ΔE , 红色●表示 Liu 等^[55] 的实验测量结果与 Edlén^[6] 的 ΔE , 黑色▲表示 Liu 等^[55] 的理论计算结果与 Edlén^[6] 的 ΔE

Fig. 9. Comparison of calculated results with experimental measurements for the boron-like ions $16 \leq Z \leq 29$ ^[55], where the black baseline at 0 denotes the ΔE of Edlén^[6] versus its own results, the blue box (■) denotes the ΔE of theoretical calculations of first principles^[50] versus Edlén^[6], the red circle (●) denotes the experimental measurements of Xin Liu et al.^[55] experimental measurements with ΔE of Edlén^[6], and black triangle (▲) denotes the theoretical calculations of Xin Liu et al.^[55] with ΔE of Edlén^[6].

ESR 完成了类氢铋离子 $^{209}\text{Bi}^{82+}$ 核外 1s 电子基态超精细分裂的测量. 紧接着 Crespo 等^[25] 在劳伦斯利弗莫尔实验室的电子束离子阱 SuperEBIT 上使用发射光谱测量了类氢 $^{165}\text{Ho}^{66+}$ 中 1s 能级的超精细分裂. 在此基础上 Seeling 等^[27] 在 ESR 完成了类氢铅离子 $^{207}\text{Pb}^{81+}$ 的超精细分裂激光精密谱测量. 随后, 人们在 SuperEBIT 上测量了另外四种类氢离子的 1s 能级的超精细分裂, 即 $^{185}\text{Re}^{74+}$, $^{187}\text{Re}^{74+}$,

$^{203}\text{Tl}^{80+}$ 和 $^{205}\text{Tl}^{80+}$ ^[26,28]. 德国 ESR 上开展了类氢和类锂的 $^{209}\text{Bi}^{80+}$, $^{82+}$ 离子的超精细分裂精密激光光谱学实验^[24]. 从 1994 年至 2017 年间, 随着实验技术的不断发展, 实验的测量精度从 10^{-4} 量级提升到 10^{-6} 量级. 同时, 实验结果与理论结果的差异揭示了当前研究仍存在问题, 这些差异表明当前理论模型在描述高电荷态离子超精细结构时受到限制, 需要更精确或更完善的理论框架来解释. 例如, 类氢和类锂超精细分裂实验中观察到的“Hyperfine Puzzle”说明了对原子核结构和核磁矩数据精确理解非常重要^[35-37]. 然而, 对于类硼离子, 目前尚未有超精细分裂的相关实验结果被报道.

为填补类硼离子超精细分裂实验数据的空白, 通过类硼离子超精细分裂的理论计算结果, 从其中选择适合实验测量的类硼离子, 以高斯线形作为光谱模拟的基础线形, 结合小型 EBIT 实验装置的参数^[68,74], 使用理论计算对应离子的超精细结构常数, 模拟超精细能级间跃迁的光谱, 进而得到了如图 10 所示的类硼离子超精细分裂光谱图. 除此之外, 还应该考虑这些分类硼离子超精细分裂对应的塞曼分裂以及同位素移动效应. 我们利用 GRASP 中的 rhfszeeman 程序包计算了选定类硼离子在 0—1 T 外磁场作用下的塞曼分裂大小^[97], 只需要保证外磁场不大于 0.2 T, 塞曼分裂的大小对目标待测类硼离子超精细分裂的实验测量的影响就可以忽略不计. 只要满足模拟中的实验分辨以及磁场强度, 理论上就可以实现类硼离子超精细分裂的实验测量.

表 2 目前已经报道的类硼离子基态精细结构分裂 ${}^2P_{3/2}-{}^2P_{1/2}$ 实验测量结果, 其中括号中的数字表示跃迁能量的不确定度

Table 2. Experimental measurements of the boron-like ion ground-state fine-structure splitting ${}^2P_{3/2}-{}^2P_{1/2}$ that have been reported so far, where the numbers in parentheses indicate the uncertainties in the transition energies.

离子	跃迁能量/eV	参考文献	离子	跃迁能量/eV	参考文献
N^{2+}	0.02157(13)	[6]	${}^{40}Ar^{13+}$	2.8090135821306312(5)	[12]
O^{3+}	0.04786(13)	[6]	${}^{36}Ar^{13+}$	2.8090058148895724(5)	[12]
F^{4+}	0.0924(4)	[6]	K^{14+}	3.5963(31)	[6]
Ne^{5+}	0.1623(5)	[6]	Ca^{15+}	4.5397(37)	[6]
Na^{6+}	0.2652(8)	[6]	Sc^{16+}	5.6583(4)	[6]
Mg^{7+}	0.4094(3)	[6]	Ti^{17+}	6.9732(4)	[56]
Al^{8+}	0.6063(13)	[6]	V^{18+}	8.5061(50)	[6]
Si^{9+}	0.8665(3)	[6]	Cr^{19+}	10.2815(17)	[56]
P^{10+}	1.202(2)	[6]	Mn^{20+}	12.3100(12)	[6]
S^{11+}	1.628860(6)	[55]	Fe^{21+}	14.6640(35)	[56]
Cl^{12+}	2.158835(10)	[55]	Ni^{23+}	20.3286(68)	[56]
			Cu^{24+}	23.7154(93)	[56]

表 3 已有的高电荷态离子的超精细分裂实验测量结果.

Table 3. Existing experimental measurements of hyperfine splitting of highly charged ions.

离子	精度	类型	年份	实验装置	跃迁能级	结果
${}^{209}Bi^{82+}$	1.6×10^{-4}	类氢	1994	ESR	$(1s_{1/2})_{F=4,5}$	243.87(4) nm ^[21]
${}^{165}Ho^{66+}$	2.6×10^{-4}	类氢	1996	SuperEBIT	$(1s_{1/2})_{F=3,4}$	572.61(15) nm ^[25]
${}^{185}Re^{74+}$ ${}^{187}Re^{74+}$	6.6×10^{-4}	类氢	1998	SuperEBIT	$(1s_{1/2})_{F=2,3}$	456.05(30) nm ^[26] 451.69(30) nm ^[26]
${}^{209}Bi^{80+}$	3.1×10^{-2}	类锂	1998	SuperEBIT	$(1s^22s_{1/2})_{F=4,5}$	0.820(26) eV ^[29]
${}^{207}Pb^{81+}$	1.9×10^{-4}	类氢	1998	ESR	$(1s_{1/2})_{F=0,1}$	1019.7(2) nm ^[27]
${}^{203}Tl^{80+}$ ${}^{205}Tl^{80+}$	8.9×10^{-5}	类氢	2001	SuperEBIT	$(1s_{1/2})_{F=0,1}$	385.822(30) nm ^[28] 382.184(34) nm ^[28]
Sc^{18+}	1.3×10^{-2}	类锂	2008	ESR	$(1s^22s_{1/2})_{F=3,4}$	0.00620(8) eV ^[30]
${}^{141}Pr^{56+}$	6.1×10^{-3}	类锂			$(1s^22s_{1/2})_{F=2,3}$	0.1965(12) eV ^[31]
	1.7×10^{-2}				$(1s^22p_{1/2})_{F=2,3}$	0.0640(11) eV ^[31]
${}^{141}Pr^{55+}$	9.4×10^{-3}	类铍	2014	SuperEBIT	$(1s^22s_{1/2}2p_{1/2})_{F=5/2,7/2}$	0.1494(14) eV ^[31]
	1.8×10^{-2}				$(1s^22s_{1/2}2p_{1/2})_{F=3/2,5/2}$	0.1033(19) eV ^[31]
	7.1×10^{-3}				$(1s^22s_{1/2}2p_{1/2})_{F=3/2,7/2}$	0.2531(18) eV ^[31]
${}^{209}Bi^{82+}$	2.1×10^{-4}	类氢	2014	ESR	$(1s_{1/2})_{F=4,5}$	5.0863(11) eV ^[22]
${}^{209}Bi^{80+}$	2.3×10^{-4}	类锂			$(1s^22s_{1/2})_{F=4,5}$	0.79750(18) eV ^[22]
${}^{209}Bi^{82+}$	2.4×10^{-5}	类氢	2015	ESR	$(1s_{1/2})_{F=4,5}$	243.821(6) nm ^[23]
${}^{209}Bi^{82+}$	1.7×10^{-5}	类氢	2017	ESR	$(1s_{1/2})_{F=4,5}$	243.8221(8)(43) nm ^[24]
${}^{209}Bi^{80+}$	9.0×10^{-6}	类锂			$(1s^22s_{1/2})_{F=4,5}$	1554.377(4)(14) nm ^[24]

4 总结与展望

类硼离子基态的精细结构分裂和超精细分裂对检验 QED 效应、相对论效应和检验相关核结构

模型等基础前沿物理研究有重要的作用, 并能够为天体物理和聚变等离子体物理研究提供关键原子物理参数. 类硼离子精密谱研究不仅推动了实验技术的发展, 提升了测量精度, 并且有效地推动了相

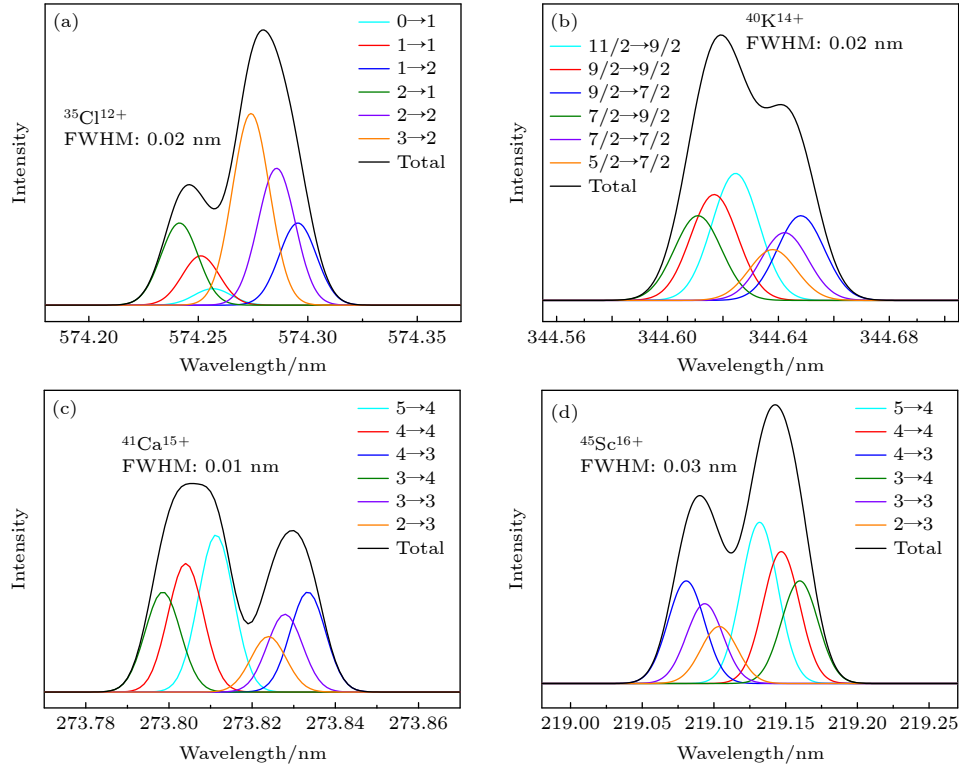


图 10 部分适合光学波段测量的类硼离子基态超精细分裂模拟光谱图, 图中给出了模拟光谱的分辨率. 每条线代表 $F(^2P_{3/2}) \rightarrow F(^2P_{1/2})$ 跃迁线

Fig. 10. Simulation of the ground-state hyperfine splitting spectra of some boron-like ions, with the resolution of the corresponding simulated spectra shown. Each line represents the $F(^2P_{3/2}) \rightarrow F(^2P_{1/2})$ transition line.

关理论模型的发展. 本文总结了国际上利用 EBIT 和重离子储存环等已开展的一些类硼离子精细结构光谱测量的实验方法、实验测量和理论研究进展等, 简要介绍了类硼 Ar^{13+} 高电荷态离子光钟的发展历程及最新进展, 提出了类硼离子精密谱实验测量和理论计算所面临的机遇和挑战. 目前类硼离子超精细结构的实验研究工作尚未有相关报道, 我们结合现有小型 EBIT 装置, 通过对类硼离子的理论研究, 分析了开展类硼离子超精细分裂精密光谱测量的可行性, 可为 HCI 光钟研究、原子核性质研究、高精度检验 QED 理论等研究提供新的平台. 利用当前正在升级中的 EBIT 装置在类硼离子超精细分裂的研究中获得更高精度与分辨率的实验数据, 这将极大的拓展了类硼离子超精细分裂的光谱研究范围.

参考文献

- [1] Beyer H F, Shevelko V P 2003 *Introduction to the Physics of Highly Charged Ions* (Institute of Physics Publishing, wholly owned by The Institute of Physics, London: IOP Publishing Ltd)
- [2] Indelicato P 2019 *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **52** 232001
- [3] Nörtershäuser W 2011 *Hyperfine Interact.* **199** 131
- [4] Fawcett B C, Gabriel A H, Paget T M 1971 *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **4** 986
- [5] Audard M, Behar E, Güdel M, Raassen A J J, Porquet D, Mewe R, Foley C R, Bromage G E 2001 *Astron. Astrophys.* **365** L329
- [6] Edlén B 1983 *Phys. Scr.* **28** 483
- [7] Flower D, Nussbaumer H 1975 *Astron. Astrophys.* **45** 349
- [8] Sugar J, Kaufman V, Cooper D 1982 *Phys. Scr.* **26** 293
- [9] Wang W, Liu X W, Zhang Y, Barlow M 2004 *Astron. Astrophys.* **427** 873
- [10] Stencel R E, Linsky J L, Brown A, Jordan C, Carpenter K G, Wing R F, Czyzak S 1981 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **196** 47P
- [11] Brekke P, Kjeldseth-Moe O, Bartoe J D F, Brueckner G E 1991 *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **75** 1337
- [12] King S A, Spieß L J, Micke P, Wilzewski A, Leopold T, Benkler E, Lange R, Huntemann N, Surzhykov A, Yerokhin V A, López-Urrutia J R C, Schmidt P O 2022 *Nature* **611** 43
- [13] Kozlov M G, Safronova M S, López-Urrutia J R C, Schmidt P O 2018 *Rev. Mod. Phys.* **90** 045005
- [14] Safronova M S, Budker D, DeMille D, Kimball D F J, Derevianko A, Clark C W 2018 *Rev. Mod. Phys.* **90** 025008
- [15] Edlén B 1943 *Z. Astrophys.* **22** 30
- [16] Bieber D J, Margolis H S, Oxley P K, Silver J D 1997 *Phys. Scr.* **T73** 64
- [17] Draganić I, López-Urrutia J R C, DuBois R, Fritzsche S, Shabaev V M, Orts R S, Tupitsyn I I, Zou Y, Ullrich J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 183001
- [18] Orts R S, Harman Z, Crespo López-Urrutia J R, Artemyev A

- N, Bruhns H, Martínez A J G, Jentschura U D, Keitel C H, Lapierre A, Mironov V, Shabaev V M, Tawara H, Tupitsyn I I, Ullrich J, Volotka A V 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 103002
- [19] Mackel V, Klawitter R, Brenner G, López-Urrutia J R C, Ullrich J 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 143002
- [20] Micke P, Leopold T, King S A, Benkler E, Spieß L J, Schmöger L, Schwarz M, Crespo López-Urrutia J R, Schmidt P O 2020 *Nature* **578** 60
- [21] Klaft I, Borneis S, Engel T, Fricke B, Grieser R, Huber G, Kühl T, Marx D, Neumann R, Schröder S, Seelig P, Völker L 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 2425
- [22] Lochmann M, Jöhren R, Geppert C, Andelkovic Z, Anielski D, Botermann B, Bussmann M, Dax A, Frömmigen N, Hammen M, Hannen V, Kühl T, Litvinov Y A, López-Coto R, Stöhlker T, Thompson R C, Vollbrecht J, Volotka A, Weinheimer C, Wen W, Will E, Danyal Winters, Sánchez R, Nörtershäuser W 2014 *Phys. Rev. A* **90** 030501(R)
- [23] Ullmann J, Andelkovic Z, Dax A, Geithner W, Geppert C, Gorges C, Hammen M, Hannen V, Kaufmann S, König K, Litvinov Y, Lochmann M, Maass B, Meisner J, Murböck T, Sánchez R, Schmidt M, Schmidt S, Steck M, Stöhlker T, Thompson R C, Vollbrecht J, Weinheimer C, Nörtershäuser W 2015 *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **48** 144022
- [24] Ullmann J, Andelkovic Z, Brandau C, Dax A, Geithner W, Geppert C, Gorges C, Hammen M, Hannen V, Kaufmann S, König K, Litvinov Y A, Lochmann M, Maaß B, Meisner J, Murböck T, Sánchez R, Schmidt M, Schmidt S, Steck M, Stöhlker T, Thompson R C, Trageser C, Vollbrecht J, Weinheimer C, Nörtershäuser W 2017 *Nat. Commun.* **8** 15484
- [25] Crespo López-Urrutia J R, Beiersdorfer P, Savin D W, Widmann K 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 826
- [26] Crespo López-Urrutia J R, Beiersdorfer P, Widmann K, Birkett B B, Mårtensson-Pendrill A M, Gustavsson M G H 1998 *Phys. Rev. A* **57** 879
- [27] Seelig P, Borneis S, Dax A, Engel T, Faber S, Gerlach M, Holbrow C, Huber G, Kühl T, Marx D, Meier K, Merz P, Quint W, Schmitt F, Tomaselli M, Völker L, Winter H, Würtz M, Beckert K, Franzke B, Nolden F, Reich H, Steck M, Winkler T 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 4824
- [28] Beiersdorfer P, Utter S B, Wong K L, López-Urrutia J R C, Britten J A, Chen H, Harris C L, Thoe R S, Thorn D B, Träbert E, Gustavsson M G H, Forssén C, Mårtensson-Pendrill A M 2001 *Phys. Rev. A* **64** 032506
- [29] Beiersdorfer P, Osterheld A L, Scofield J H, J. R. Crespo López-Urrutia, Widmann K 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 3022
- [30] Lestinsky M, Lindroth E, Orlov D A, Schmidt E W, Schippers S, Böhm S, Brandau C, Sprenger F, Terekhov A S, Müller A, Wolf A 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 033001
- [31] Beiersdorfer P, Träbert E, Brown G V, Clementson J, Thorn D B, Chen M H, Cheng K T, Sapirstein J 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 233003
- [32] Shabaev V M, Shabaeva M B, Tupitsyn I I 1995 *Phys. Rev. A* **52** 3686
- [33] Shabaev V M, Artemyev A N, Yerokhin V A, Zhrebtsov O M, Soff G 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 3959
- [34] Volotka A V, Glazov D A, Andreev O V, Shabaev V M, Tupitsyn I I, Plunien G 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 073001
- [35] Karr J P 2017 *Nat. Phys.* **13** 533
- [36] Nörtershäuser W, Ullmann J, Skripnikov L V, Andelkovic Z, Brandau C, Dax A, Geithner W, Geppert C, Gorges C, Hammen M, Hannen V, Kaufmann S, König K, Kraus F, Kresse B, Litvinov Y A, Lochmann M, Maaß B, Meisner J, Murböck T, Privalov A F, Sánchez R, Scheibe B, Schmidt M, Schmidt S, Shabaev V M, Steck M, Stöhlker T, Thompson R C, Trageser C, Vogel M, Vollbrecht J, Volotka A V, Weinheimer C 2019 *Hyperfine Interact.* **240** 51
- [37] Skripnikov L V, Schmidt S, Ullmann J, Geppert C, Kraus F, Kresse B, Nörtershäuser W, Privalov A F, Scheibe B, Shabaev V M, Vogel M, Volotka A V 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 093001
- [38] Volotka A V, Glazov D A, Tupitsyn I I, Oreshkina N S, Plunien G, Shabaev V M 2008 *Phys. Rev. A* **78** 062507
- [39] Glazov D A, Volotka A V, Andreev O V, Kosheleva V P, Fritzsche S, Shabaev V M, Plunien G, Stöhlker T 2019 *Phys. Rev. A* **99** 062503
- [40] Verdebout S, Nazé C, Jönsson P, Rynkun P, Godefroid M, Gaigalas G 2014 *At. Data Nucl. Data Tables* **100** 1111
- [41] Cheng K T, Kim Y K, Desclaux J P 1979 *At. Data Nucl. Data Tables* **24** 111
- [42] Verhey T R, Das B P, Perger W F 1987 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **20** 3639
- [43] Safronova M S, Johnson W R, Safronova U I 1996 *Phys. Rev. A* **54** 2850
- [44] Charro E, López-Ferrero S, Martín I 2001 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34** 4243
- [45] Tupitsyn I I, Volotka A V, Glazov D A, Shabaev V M, Plunien G, Crespo López-Urrutia J R, Lapierre A, Ullrich J 2005 *Phys. Rev. A* **72** 062503
- [46] Koc K 2005 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **235** 46
- [47] Volotka A, Glazov D, Plunien G, Shabaev V, Tupitsyn I 2006 *Eur. Phys. J. D* **38** 293
- [48] Koc K 2009 *Eur. Phys. J. D* **53** 9
- [49] Rynkun P, Jönsson P, Gaigalas G, Fischer C F 2012 *At. Data Nucl. Data Tables* **98** 481
- [50] Artemyev A N, Shabaev V M, Tupitsyn I I, Plunien G 2013 *Phys. Rev. A* **88** 032518
- [51] Fischer C F, Grant I P, Gaigalas G, Rynkun P 2016 *Phys. Rev. A* **93** 022505
- [52] Malyshev A V, Glazov D A, Volotka A V, Tupitsyn I I, Shabaev V M, Plunien G, Stöhlker T 2017 *Phys. Rev. A* **96** 022512
- [53] Bilal M, Volotka A V, Beerwerth R, Fritzsche S 2018 *Phys. Rev. A* **97** 052506
- [54] Natarajan L 2021 *Phys. Scr.* **96** 105402
- [55] Liu X, Zhou X P, Wen W Q, Lu Q F, Yan C L, Xu G Q, Xiao J, Volotka A V, Kozhedub Y S, Kaygorodov M Y, Huang Z K, Ma W L, Wang S X, Ma X 2021 *Phys. Rev. A* **104** 062804
- [56] Hinnov E, Suckewer S, Cohen S, Sato K 1982 *Phys. Rev. A* **25** 2293
- [57] Shabaev V M 1994 *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **27** 5825
- [58] Brandau C, Kozhuharov C, Müller A, Shi W, Schippers S, Bartsch T, Böhm S, Bohme C, Hoffknecht A, Knopp H, Grun N, Scheid W, Steih T, Bosch F, Franzke B, Mokler P H, Nolden F, Steck M, Stöhlker T, Stachura Z 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 073202
- [59] Lindroth E, Danared H, Glans P, Pešić Z, Tokman M, Viktor G, Schuch R 2000 *Phys. Rev. Lett.* **86** 5027
- [60] Wang S X, Huang Z K, Wen W Q, Ma W L, Wang H B, Schippers S, Wu Z W, Kozhedub Y S, Kaygorodov M Y, Volotka A V, Wang K, Zhang C Y, Chen C Y, Liu C, Huang H K, Shao L, Mao L J, Ma X M, Li J, Tang M T, Yan K M, Zhou Y B, Yuan Y J, Yang J C, Zhang S F, Ma X, Zhu L F 2022 *Phys. Rev. A* **106** 042808
- [61] Brandau C, Kozhuharov C (Shevelko V, Tawara H Ed.) 2012

- Atomic Processes in Basic and Applied Physics* (Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg) pp283–306
- [62] Huang Z K, Wen W Q, X. Xu c H B W, Dou L J, Chuai X Y, Zhu X L, Zhao D M, Li J, Ma X M, Mao L J, Yang J C, Yuan Y J, Xu W Q, Xie L Y, Xu T H, Yao K, Dong C Z, Zhu L F, Ma X 2017 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **408** 135
- [63] Ma X, Wen W Q, Zhang S F, Yu D Y, Cheng R, Yang J, Huang Z K, Wang H B, Zhu X L, Cai X, Zhao Y T, Mao L J, Yang J C, Zhou X H, Xu H S, Yuan Y J, Xia J W, Zhao H W, Xiao G Q, Zhan W L 2017 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **408** 169
- [64] Krantz C, Orlov D A, Bernhardt D, Brandau C, Hoffmann J, Müller A, Ricsoka T, Ricz S, Schippers S, Wolf A 2009 *J. Phys. Conf. Ser.* **163** 012059
- [65] Trabert E, Beiersdorfer P, Gwinner G, Pinnington E H, Wolf A 2002 *Phys. Rev. A* **66** 052507
- [66] Träbert E, Beiersdorfer P, Gwinner G, Pinnington E H, Wolf A 2003 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **205** 83
- [67] Träbert E, Gwinner G, Wolf A, Tordoir X, Calamai A G 1999 *Phys. Lett. A* **264** 311
- [68] Liu X, Zhou X P, Wen W Q, Lu Q F, Yan C L, Xu G Q, Xiao J, Huang Z K, Wang H B, Chen D Y, Shao L, Yuan Y, Wang S X, Ma W L, Ma X W 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 033201 (in Chinese) [刘鑫, 周晓鹏, 汶伟强, 陆祺峰, 严成龙, 许帆芹, 肖君, 黄忠魁, 汪寒冰, 陈冬阳, 邵林, 袁洋, 汪书兴, 马万路, 马新文 2022 物理学报 **71** 033201]
- [69] Beiersdorfer P, Cauble R, Chantrenne S, Chen M, Knapp D, Marrs R, Phillips T, Reed K, Schneider M, Scofield J, Wong K, Vogel D, Zasadzinski R, Wargelin B, Bitter M, Goeler S V 1991 *Electron-Ion Interaction Cross Sections Determined by X-ray Spectroscopy on EBIT*
- [70] Silver E, Schnopper H, Bandler S, Brickhouse N, Murray S, Barbera M, Takacs E, Gillaspay J D, Porto J V, Kink I 2000 *Astrophys. J.* **541** 495
- [71] Kimura N, Kodama R, Suzuki K, Oishi S, Wada M, Okada K, Ohmae N, Katori H, Nakamura N 2019 *Phys. Rev. A* **100** 052508
- [72] Lu D, Yang Y, Xiao J, Shen Y, Fu Y, Wei B, Yao K, Hutton R, Zou Y 2014 *Rev. Sci. Instrum.* **85** 093301
- [73] Xiao J, Fei Z, Yang Y, Jin X, Lu D, Shen Y, Liljeby L, Hutton R, Zou Y 2012 *Rev. Sci. Instrum.* **83** 013303
- [74] Xiao J, Zhao R, Jin X, Tu B, Yang Y, Lu D, Hutton R, Zou Y 2013 *Proceedings of the 4th International Particle Accelerator Conference (IPAC2013)* Shanghai, China, May 12–17, 2013 pp 434–436
- [75] Liang S Y, Zhang T X, Guan H, Lu Q F, Xiao J, Chen S L, Huang Y, Zhang Y H, Li C B, Zou Y M, Li J G, Yan Z C, Derevianko A, Zhan M S, Shi T Y, Gao K L 2021 *Phys. Rev. A* **103** 022804
- [76] Shaolong Chen, Zhiqiang Zhou, Jiguang Li, Tingxian Zhang, Chengbin Li, Tingyun Shi, Yao Huang, Kelin Gao, Guan H 2024 *Phys. Rev. Res.* **6** 013030
- [77] Liang S, Lu Q, Wang X, Yang Y, Yao K, Shen Y, Wei B, Xiao J, Chen S, Zhou P, Sun W, Zhang Y, Huang Y, Guan H, Tong X, Li C, Zou Y, Shi T, Gao K 2019 *Rev. Sci. Instrum.* **90** 093301
- [78] Zhu X L, Ma X, Li J Y, Schmidt M, Feng W T, Peng H, Xu J W, Zschornack G, Liu H P, Zhang T M, Zhao D M, Guo D L, Huang Z K, Zhou X M, Gao Y, Cheng R, Wang H B, Yang J, Kang L 2019 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **460** 224
- [79] Morton A L, Marrs R E, Henderson J R, Knapp D A, Marilyn B S 1988 *Phys. Scr.* **1988** 157
- [80] Beiersdorfer P, Britten J A, Brown G V, Chen H, Clothiaux E J, Cottam J, Förster E, Gu M F, Harris C L, Kahn S M, Lepson J K, Neill P A, Savin D W, Schulte-Schrepping H, Schweikhard L, Smith A J, Träbert E, Tschischgale J, Utter S B, Wong K L 2001 *Phys. Scr.* **2001** 268
- [81] Morgan C A, Serpa F G, Takács E, Meyer E S, Gillaspay J D, Sugar J, Roberts J R, Brown C M, Feldman U 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 1716
- [82] Silver J D, Varney A J, Margolis H S, Baird P E G, Grant I P, Groves P D, Hallett W A, Handford A T, Hirst P J, Holmes A R, Howie D J H, Hunt R A, Nobbs K A, Roberts M, Studholme W, Wark J S, Williams M T, Levine M A, Dietrich D D, Graham W G, Williams I D, O’Neil R, Rose S J 1994 *Rev. Sci. Instrum.* **65** 1072
- [83] Christoph B, Andreas F, Gerd F, Rainer R 1997 *Phys. Scr.* **1997** 360
- [84] Currell F J, Asada J, Ishii K, Minoh A, Motohashi K, Nakamura N, Nishizawa K, Ohtani S, Okazaki K, Sakurai M, Shiraishi H, Tsurubuchi S, Watanabe H 1996 *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 3186
- [85] López-Urrutia J R C, Dorn A, Moshhammer R, Ullrich J 1999 *Phys. Scr.* **1999** 502
- [86] Mianhong H, Yong L, Yang Y, Shimin W, Weidong C, Wei H, Panlin G, Di L, Yunqing F, Min H, Xuemei Z, Roger H, Leif L, Yaming Z 2007 *J. Phys. Conf. Ser.* **58** 419
- [87] Schuch R, Tashenov S, Orban I, Hobein M, Mahmood S, Kamalou O, Akram N, Safdar A, Skog P, Solders A, Zhang H 2010 *J. Instrum.* **5** C12018
- [88] Dilling J, Baartman R, Bricault P, Brodeur M, Blomeley L, Buchinger F, Crawford J, Crespo López-Urrutia J R, Delheij P, Froese M, Gwinner G P, Ke Z, Lee J K P, Moore R B, Ryjkov V, Sikler G, Smith M, Ullrich J, Vaz J 2006 *Int. J. Mass Spectrom.* **251** 198
- [89] Nakamura N, Kikuchi H, Sakaue H A, Watanabe T 2008 *Rev. Sci. Instrum.* **79** 063104
- [90] Micke P, Kühn S, Buchauer L, Harries J R, Bücking T M, Blaum K, Cieluch A, Egl A, D. Hollain, Kraemer S, Pfeifer T, Schmidt P O, Schtissler R X, Schweiger C, Stöhlker T, Sturm S, Wolf R N, Bernitt S, López-Urrutia J R C 2018 *Rev. Sci. Instrum.* **89** 063109
- [91] Träbert E, Beiersdorfer P, Utter S, Brown G, Chen H, Harris C, Neill P, Savin D, Smith A 2000 *Astrophys. J.* **541** 506
- [92] Lapierre A, López-Urrutia J R C, Braun J, Brenner G, Bruhns H, Fischer D, Martínez A J G, V. Mironov C O, Sikler G, Orts R S, Tawara H, Ullrich J, V. M. Shabaev, Tupitsyn I I, Volotka A 2006 *Phys. Rev. A* **73** 052507
- [93] Mäkel V 2010 (der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg)
- [94] Schmöger L, Versolato O O, Schwarz M, Kohnen M, Windberger A, Piest B, Feuchtenbeiner S, Pedregosa-Gutierrez J, Leopold T, Micke P, Hansen A K, Baumann T M, Drewsen M, Ullrich J, Schmidt P O, López-Urrutia J R C 2015 *Science* **347** 1233
- [95] Schmidt P O, Rosenband T, Langer C, Itano W M, Bergquist J C, Wineland D J 2005 *Science* **309** 749
- [96] Zubova N A, Malyshev A V, Tupitsyn I I, Shabaev V M, Kozhedub Y S, Plunien G, Brandau C, Stöhlker T 2016 *Phys. Rev. A* **93** 052502
- [97] Li W, Gruner J, Brage T, Jönsson P 2020 *Comput. Phys. Commun.* **253** 107211

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

Experimental and theoretical research progress of $^2P_{1/2} - ^2P_{3/2}$ transitions of highly charged boron-like ions^{*}Liu Xin¹⁾ Wen Wei-Qiang²⁾ Li Ji-Guang³⁾ Wei Bao-Ren¹⁾ Xiao Jun^{1)†}¹⁾ (*Key Laboratory of Nuclear Physics and Ion-Beam Application (MOE), Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China*)²⁾ (*Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)³⁾ (*Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088, China*)

(Received 27 August 2024; revised manuscript received 9 September 2024)

Abstract

The precise measurement of the fine structure and radiative transition properties of highly charged ions (HCI) is essential for testing fundamental physical models, including strong-field quantum electrodynamics (QED) effects, electron correlation effects, relativistic effects, and nuclear effects. These measurements also provide critical atomic physics parameters for astrophysics and fusion plasma physics. Compared with the extensively studied hydrogen-like and lithium-like ion systems, boron-like ions exhibit significant contributions in terms of relativistic and QED effects in their fine structure forbidden transitions. High-precision experimental measurements and theoretical calculations of these systems provide important avenues for further testing fundamental physical models in multi-electron systems. Additionally, boron-like ions are considered promising candidates for HCI optical clocks. This paper presents the latest advancements in experimental and theoretical research on the ground state $^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$ transition in boron-like ions, and summarizes the current understanding of their fine and hyperfine structures. It also discusses a proposed experimental setup for measuring the hyperfine splitting of boron-like ions by using an electron beam ion trap combined with high-resolution spectroscopy. This proposal aims to provide a reference for future experimental research on the hyperfine splitting of boron-like ions, to test the QED effects with higher precision, extract the radius of nuclear magnetization distribution, and validate relevant nuclear structure models.

Keywords: highly charged ion, hyperfine structure, quantum electrodynamics, highly charged ion optical clock

PACS: 31.15.aj, 32.10.Fn, 33.15.Pw, 31.30.J-**DOI:** 10.7498/aps.73.20241190**CSTR:** 32037.14.aps.73.20241190

^{*} Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2022YFA1602504) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12374228, 12393824, 12474250).

[†] Corresponding author. E-mail: xiao_jun@fudan.edu.cn

专题: 少电子原子分子精密谱

少电子离子束缚态电子 g 因子精密测量*

屠秉晟†

(复旦大学现代物理研究所, 核物理与离子束应用教育部重点实验室, 上海 EBIT 实验室, 上海 200433)

(2024 年 5 月 14 日收到; 2024 年 9 月 13 日收到修改稿)

少电子离子束缚态电子 g 因子的精密测量是借助原子分子体系研究束缚态量子电动力学 (QED) 理论的有效途径. 特别是在高电荷态重核体系中, 原子核与内壳层电子之间极强的电磁相互作用为研究极端电磁场环境下的 QED 效应提供了独一无二的条件. 通过精确测量束缚态电子 g 因子, 还可以分析核效应、测定核结构参数、确定基本物理常数等. 少电子离子束缚态电子 g 因子的研究已经成为精密谱学方向的前沿课题. 潘宁离子阱 (借助稳态电磁场囚禁离子的系统) 是进行 g 因子测量的有效实验装置之一. 本综述将对基于潘宁离子阱开展少电子离子束缚态电子 g 因子的实验研究进行全面回顾, 介绍基本实验原理与测量方法, 重点论述该领域在近几年中的重要实验成果, 并对未来发展进行简要展望.

关键词: 少电子离子, g 因子, 潘宁阱, 精密测量**PACS:** 31.30.js, 32.10.Dk, 37.10.Ty**DOI:** 10.7498/aps.73.20240683**CSTR:** 32037.14.aps.73.20240683

1 引言

1.1 自由电子 g 因子

在原子物理中, 朗德 g 因子是联系原子磁矩与总角动量的无量纲参数. 由 Landé^[1] 于 1921 年提出, 用来解释反常塞曼效应. 随后, 在 1925 年 Uhlenbeck 和 Goudsmit 提出了自旋的概念, 认为电子自身具有像轨道角动量 l 一样的内禀角动量 s , 而原子的总角动量 J 就是 l 与 s 的矢量耦合. 由此, 原子能级在外磁场下的分裂可以表示为

$$\Delta E = g\mu_B B \Delta m_J, \quad (1)$$

其中, $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ 称为玻尔磁子, m_J 为总角动量在磁场方向的投影值. Dirac 在 1928 年提出了描述自由电子的相对论波动方程, 推导得到电子的自旋角动量等于 $1/2\hbar$, 并确定了朗德 g 因子等于 2. 随

着微波射频技术的发展, Kusch 和 Foley^[2] 精确测量了镓原子 $^2P_{3/2}$ 与 $^2P_{1/2}$ 能级 g 因子的比值, 发现结果偏离了 Dirac 方程的预言值. 这一实验同著名的兰姆位移都表明电子与真空电磁场之间的相互作用会影响原子能级, 从而促使了量子电动力学 (QED) 的诞生.

在 QED 理论框架下, 最低阶的修正 (first order corrections) 可由费曼图描述 (见图 1). 由此引起自由电子 g 因子的偏离值 (或称为反常 g 因子) 常用 $a_e \equiv 1/2(g - 2)$ 表示, 并以 (α/π) 的展开式表达为^[3]

$$a_e = C_2 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right) + C_4 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^2 + C_6 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^3 + C_8 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^4 + C_{10} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^5 + \cdots, \quad (2)$$

其中 α 为精细结构常数. 式中前 3 项系数可以通过严格解析计算得到^[4,5], 而 C_8 和 C_{10} 系数分别包含

* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFA1602504)、国家自然科学基金 (批准号: 12204110) 和上海浦江人才计划 (批准号: 22PJ1401100) 资助的课题.

† E-mail: bingshengtu@fudan.edu.cn

891 以及 12672 个费曼图描述的相互作用过程, 目前仅能通过数值方法进行计算^[6]. 此外, 反常 g 因子中还包含强子效应、弱电效应等, 其中强子真空极化项 (hadronic vacuum-polarization) 的贡献已经超过五阶 QED 效应. 理论上精确计算这些效应对确定自由电子 g 因子至关重要^[6]. 实验上, Fan 等^[7]借助潘宁离子阱装置囚禁单个电子, 对反常 g 因子进行了高精度的实验测量, 最新实验结果显示 g 因子的测量精度已经达到 0.13 ppt (ppt 表示 10^{-12}). 结合 QED 理论计算结果, 在 0.1 ppb (ppb 表示 10^{-9}) 精度下给出了精细结构常数 α 的参考值, 该值与 (Rb, Cs) 原子干涉仪实验结果存在明显偏差, 成为了目前这一领域的未解之谜.

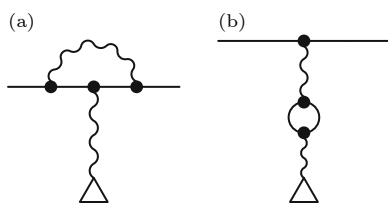


图 1 自由电子 g 因子最低阶 QED 修正的费曼图描述, 直线代表自由传播的电子, 三角形表示电磁场而曲线表示电子与电磁场作用中的虚光子 (a) 自能效应; (b) 真空极化效应

Fig. 1. Feynman diagrams of the first-order QED corrections of the free electron g -factor, the straight line represents the electron, curved lines as the photons and the triangle as the magnetic field: (a) The self-energy term; (b) the vacuum-polarization term.

1.2 束缚态电子 g 因子

当电子被束缚在原子体系内, 整个原子的磁矩是通过电子的自旋轨道耦合效应体现的, 这时电子 g 因子的表达式可以表示为

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}, \quad (3)$$

其中, 大写的角动量表示多电子体系的耦合角动量. 对于如碱金属体系, 基态 $^2S_{1/2}$ 的 g 因子为 2, 而类硼离子体系基态 $^2P_{1/2}$ 的 g 因子为 $2/3$. 在 QED 框架下 (3) 式的计算并不严格正确, 束缚态电子与电磁场的相互作用, 即束缚态 QED 效应, 使得 g 因子偏离该式计算的结果. 同样采用费曼图可以描述束缚态电子与电磁场相互作用, (类似于图 1) 在理论上需要考虑自能项和真空极化项的贡献^[8]. 最低阶的相对论修正是由 Breit^[9] 计算得到, 他给

出类氢离子的 1s 电子 g 因子的表达式为

$$g_D^{\text{H-like}} = \frac{2}{3} \left[1 + 2\sqrt{1 - (Z\alpha)^2} \right] = 2 - \frac{2}{3}(Z\alpha)^2 - \frac{1}{6}(Z\alpha)^4 + \dots, \quad (4)$$

从 (4) 式可以发现, 束缚态电子 g 因子依赖 $Z\alpha$ 的指数变化. 对于 U^{91+} 而言 $Z\alpha \sim 0.67$, 远大于轻核元素. 如图 2 所示, U^{91+} 离子的 1s 电子感受到的平均库仑电场强度约 10^{16} V/cm, 已经远超过实验室强激光所能产生的极端电磁场强度. 根据计算, 它的 g 因子相比自由电子偏小 17%. 此外, 如图 3 所示, 高阶 QED 效应 (1-loop QED 和 2-loop QED) 以及原子核效应包括有限核尺寸效应 (finite nuclear size, FNS)、核反冲效应 (nuclear recoil, NR) 以及核磁化效应 (nuclear susceptibility, NS) 等都随着原子序数的增长呈现指数增大趋势.

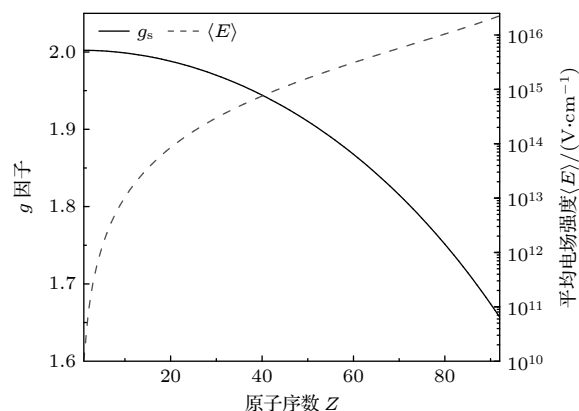


图 2 类氢离子 1s 电子 g 因子与平均电场强度随原子序数 Z 的依赖关系

Fig. 2. g factor of 1s electron and the mean electromagnetic field as a function of atomic number Z .

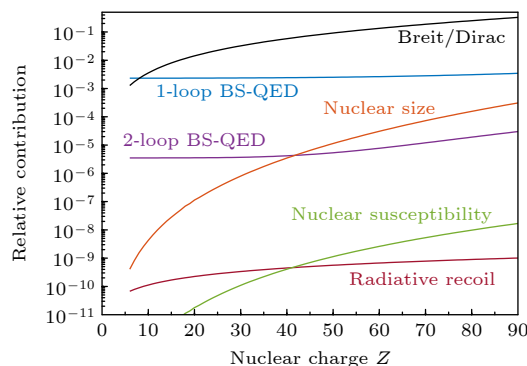


图 3 类氢离子基态 g 因子的高阶 QED 贡献与原子核效应随原子序数的依赖关系, 数据 (图片) 来自文献^[11]

Fig. 3. Relative contributions of the g factors of H-like ions as a function of atomic number Z , from Ref. [11].

表 1 类氢 $^{12}\text{C}^{5+}$, $^{16}\text{O}^{7+}$, $^{20}\text{Ne}^{9+}$, $^{28}\text{Si}^{13+}$ 和 $^{118}\text{Sn}^{49+}$ 基态 g 因子计算与实验数据表
 Table 1. Experimental and theoretical g factors of $^{12}\text{C}^{5+}$, $^{16}\text{O}^{7+}$, $^{20}\text{Ne}^{9+}$, $^{28}\text{Si}^{13+}$ and $^{118}\text{Sn}^{49+}$.

	$^{12}\text{C}^{5+}$	$^{16}\text{O}^{7+}$	$^{20}\text{Ne}^{9+}$	$^{28}\text{Si}^{13+}$	$^{118}\text{Sn}^{49+}$
g_{Dirac}	1.99872135439(1)	1.99772600306(2)	1.99644517090	1.9930235716	1.90807920530
Free QED	0.00231930437(1)	0.00231930437(1)	0.00231930435	0.00231930437(1)	0.00231930435
BS-QED	0.00000084340(3)	0.00000159438(11)	0.00000265069(12)	0.0000058558(17)	0.000148098(298)
FNS	0.00000000041	0.00000000155(1)	0.000 00000476(1)	0.000000 205	0.000014489(24)
NR	0.00000008762	0.00000011697	0.00000014641	0.0000002051(1)	0.000000726
Hadronic	—	—	—	—	−0.000000002
g_{theo}	2.00104159018(3)	2.00004702128(11)	1.99876727711(12)	1.995348958 0(17)	1.910561821(299)
g_{exp}	2.0010415964(45)	2.0000470254(46)	1.99876727699(19)	1.99534895910(81)	1.910562058962(914)

注: g_{Dirac} 代表Dirac方程计算的 g 因子值, Free QED代表自由(电子)QED效应贡献, BS-QED代表束缚态(电子)QED效应贡献, FNS代表核尺寸效应贡献, NR代表核反冲效应贡献, Hadronic代表强子效应贡献. $^{12}\text{C}^{5+}$, $^{16}\text{O}^{7+}$, $^{28}\text{Si}^{13+}$ 数据来自于文献[10], $^{20}\text{Ne}^{9+}$ 的数据来自于文献[12], $^{118}\text{Sn}^{49+}$ 的数据来自于文献[13].

通过束缚态电子 g 因子的研究将有助于理解电子与原子核之间的复杂相互作用过程, 检验在强电磁场环境下 QED 理论的准确性, 认识目前理论的适用范围以及探索可能存在的新物理[10,11].

实验上, 德国美因茨大学与马克斯普朗克核物理研究所的课题组先后对类氢 $^{12}\text{C}^{5+}$, $^{16}\text{O}^{7+}$, $^{20}\text{Ne}^{9+}$, $^{28}\text{Si}^{13+}$ 和 $^{118}\text{Sn}^{49+}$ 离子的基态 (1s) 电子 g 因子进行了实验测量. 表 1 总结了 g 因子的实验结果以及 QED 效应与核效应项的理论值. 类氢 $^{12}\text{C}^{5+}$ 离子基态电子 g 因子中束缚态 QED 效应 (1-loop QED 和 2-loop QED) 贡献为 0.00000084340(3), 而 $^{118}\text{Sn}^{49+}$ 离子 1s 电子 g 因子中束缚态 QED 效应贡献为 0.000148098(298), 两相比较下重核中的束缚态 QED 效应显著增大了 175 倍. 目前, 电子 g 因子的实验测量精度已经优于 10^{-10} 水平, 成功观测 2-loop QED 效应并检验了理论计算的准确性, 在重元素中还有望观察到 3-loop QED 的贡献. 相比之下, 束缚态电子 g 因子的理论计算精度随着原子序数 Z 的增大而逐渐降低. 主要原因是理论上无法对高阶 QED 效应中涉及的费曼图描述的所有相互作用进行完全计算, 那些未能完全计算的高阶 QED 效应也随 $Z\alpha$ 呈指数增大, 因此他们所带来的误差在重元素中也相应放大.

1.3 科学意义

电子 g 因子是原子物理中一个非常重要的基本结构参数, 它隐含了电子与外场相互作用的各种机理. 通过对电子 g 因子的精确测量, 可以窥探相互作用中的一些 (微弱的) 高阶效应, 加深对复杂作用机制的理解, 并有机会寻找到现有理论的缺陷

和不足, 成为发现新物理的探针.

本文将着重于回顾少电子离子体系束缚态电子 g 因子精密谱学的实验研究, 包括实验装置、测量方法与重要研究成果等.

引言介绍电子 g 因子的物理概念以及它的研究历史与背景, 分别通过自由电子 g 因子与束缚态电子 g 因子的研究阐明了电子 g 因子是研究高阶 QED 效应、原子核效应等的有效途径. 通过对自由电子 g 因子高精度的实验测量, 得出了精细结构常数与其他原子物理实验结果不符合. 发现随着原子序数增长, 重元素 1s 电子 g 因子明显偏离自由电子 g 因子值的现象.

实验原理部分介绍潘宁离子阱的工作原理, 少电子离子束缚态电子 g 因子的测量原理, 双阱实验方法和相关精密测量技术的发展.

重要研究成果主要介绍以下几个内容. 1) ALP-HATRAP 课题组在类氢重离子 1s 电子 g 因子测量-融合了高能电子束离子阱 (EBIT) 与精密潘宁离子阱, 拓展了少电子离子束缚态电子 g 因子的研究体系, 成功测量了 $^{118}\text{Sn}^{49+}$ 离子基态 (1s) 电子 g 因子, 检验 QED 理论在强电磁场环境下的适用性. 2) 从单电子体系的研究过渡到多电子体系 (类锂与类硼体系) g 因子精密测量-多电子离子体系中的电子 g 因子还反映了电子-电子关联效应与电子屏蔽 QED 效应. 通过对基态电子 g 因子的测量可以检验各种原子结构理论对电子-电子关联效应计算的正确性. 此外, 通过测量同一元素的类氢、类锂和类硼离子的电子 g 因子, 并计算类氢与类锂 (或类硼) 电子 g 因子的权重差值, 可以消除原子核尺寸效应的影响, 从而在更高精度下检验 QED 理论,

提供了一种精细结构常数测量的新方法. 3) 通过测量两个同位素离子的电子 g 因子偏移量来确定原子核效应及其结构参数的方法.

最后, 本文将对目前少电子离子体系束缚态电子 g 因子精密测量研究中所面临的挑战进行总结, 并针对这些困难提出解决思路, 对该领域未来的发展方向进行展望.

2 实验原理

潘宁离子阱 (简称潘宁阱) 是一个通过囚禁离子开展精密测量的实验系统. 潘宁阱中通常存在一个高达几个特斯拉的匀强磁场来约束离子, 在这个静磁场下带电量为 q , 质量为 m 的离子的回旋运动频率可以表示为

$$\omega_c = \frac{qB}{m}, \quad (5)$$

如果这个离子具有磁矩 (来自电子的运动), 那它会绕着磁场做拉莫进动, 进动频率可以表示为

$$\omega_L = \frac{geB}{2m_e}, \quad (6)$$

结合上述两式消除磁场 B , 可以得到 g 因子的表达式为

$$g = 2 \frac{\omega_L}{\omega_c} \frac{m_e}{m} \frac{q}{e}. \quad (7)$$

在质量与电荷参数已知的情况下 (往往来源于原子质量数据库和 CODATA 数据库), 只要通过测量

离子的回旋运动频率 ω_c 与拉莫进动频率 ω_L 就可以得到 g 因子值.

2.1 潘宁阱原理

潘宁阱是 g 因子测量的核心实验装置, 它通过轴向的匀强磁场和四极静电势组合成的电磁场实现对带电粒子的全空间约束. 匀强磁场由超导螺线管线圈产生, 而四极静电势通常由双曲面电极或多组环状电极产生 (如图 4). 带电粒子在潘宁阱中具有 3 个本征运动模式, 如图 4 所示, 分别为修正回旋运动 (modified cyclotron motion)、磁控运动 (magnetron motion) 以及轴向的简谐振荡 (axial oscillation), 3 种运动的频率分别由 ω_+ , ω_- 与 ω_z 表示, 并满足关系 $\omega_c \approx \omega_+ \gg \omega_z \gg \omega_-$. 根据不变性原理^[14]:

$$\omega_c = \sqrt{\omega_+^2 + \omega_z^2 + \omega_-^2}. \quad (8)$$

通过测量 3 个本征运动频率, 就可以计算自由回旋运动频率值.

潘宁阱实验往往只要求测量单个离子, 这样可以最大程度减小系统性误差. 同时, 对单个离子进行长时间的重复性测量, 就需要采用“非破坏性”的测量方法, 即镜像电流法. 如图 4 所示, 离子在潘宁阱中的谐振运动会在电极表面诱导出一个镜像电流, 这个镜像电流的频率与离子的振动频率一致. 单离子诱导的镜像电流大约在 fA 量级, 通过

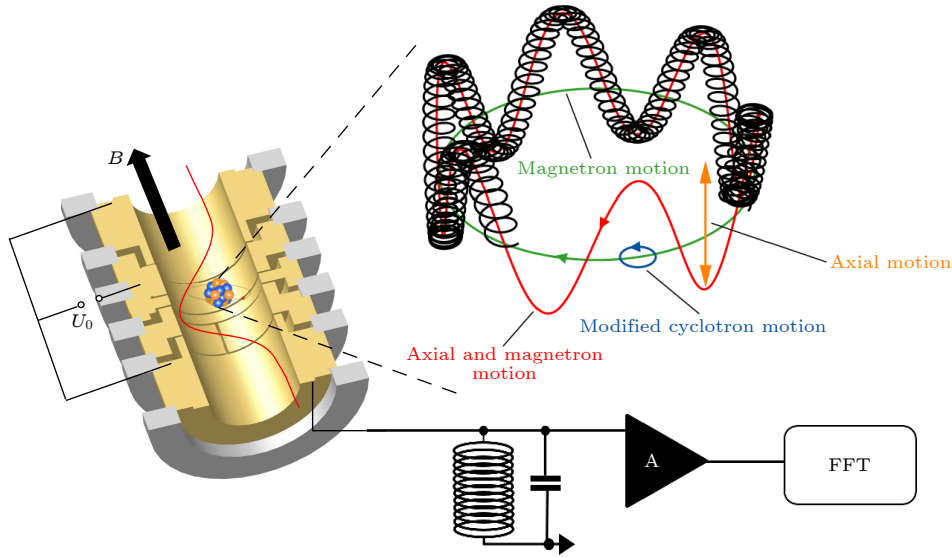


图 4 潘宁离子阱剖面结构图, 离子运动与镜像电流测量原理示意图 (图中部分素材由马克斯普朗克核物理研究所提供)

Fig. 4. Cut model of Penning traps with illustration of ion motion and image current detection system (some of the materials in the image are provided by the Max-Planck-Institute for Nuclear Physics).

一个超导线圈绕制的谐振器可以将这个电流信号共振放大成电压信号, 再经过放大器、频谱分析仪 (FFT) 就可以得到离子的频率信号. 离子的轴向谐振运动正是采用这种方式直接读出, 而径向运动频率, 往往是通过边带耦合至轴向运动后, 再由镜像电流法读出 [11,15].

2.2 g 因子测量原理

潘宁阱中 g 因子测量的原理运用了连续斯特恩-盖拉赫效应 (continuous Stern-Gerlach effect), 它指出原子磁矩在梯度磁场下会感受到作用力. 如果尝试在潘宁阱的主磁场上叠加一个二阶磁场梯度项, 使得新磁场表示为

$$B(z, \rho) = B_0 + B_2(z^2 - \rho^2/2). \quad (9)$$

那么原子磁矩在轴向上会额外受到一个二阶磁场势产生的力:

$$F_z = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}, \quad (10)$$

因此, 离子的轴向运动频率就会根据磁矩在磁场方向的投影值产生偏移:

$$\omega'_z = \omega_z + \Delta\omega_z = \omega_z + \frac{\mu_z}{m\omega_z} B_2, \quad (11)$$

对于类氢离子而言, $1s$ 电子自旋产生的磁矩在磁场方向投影值为 $\pm 1/2 g\mu_B$, 相应的能级分裂可以表示为

$$\Delta E = \omega_L \hbar = g\mu_B B_0, \quad (12)$$

在 3.8 T 磁场强度下, $^{12}\text{C}^{5+}$ 离子的 $1s$ 电子的拉莫频率 $\omega_L \approx 2\pi \times 104\text{GHz}$.

借助射频微波可以诱导电子在两个分裂能级间跃迁, 即自旋翻转态之间跃迁. 一旦电子自旋态

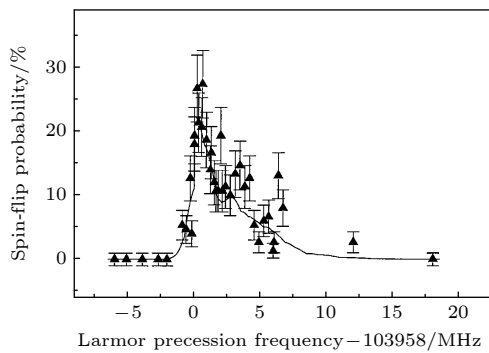


图 5 $^{12}\text{C}^{5+}$ 离子拉莫频率共振谱, 数据 (图片) 来自文献 [16]

Fig. 5. Larmor resonance of $^{12}\text{C}^{5+}$ bound-state electron, from Ref. [16].

出现翻转, 根据连续斯特恩-盖拉赫效应, 离子的轴向运动频率就会发生偏移. 基于此可以判断射频微波频率与拉莫频率是否形成共振, 当射频微波频率与拉莫频率共振时, 电子翻转概率 (spin-flip probability) 达到最大. 通过扫描射频微波频率并测量 $^{12}\text{C}^{5+}$ 离子 $1s$ 电子的自旋翻转情况, 就可以获得拉莫频率共振谱, 如图 5 所示. 共振谱表现出明显的非对称线型, 这主要是由于离子轴向谐振运动与磁场梯度项的耦合造成的.

2.3 双阱实验方法与测量技术

如图 5 的实验结果中, 非对称线型会对拉莫进动频率的测量带来显著误差. 为了解决这一问题, 双阱实验方法就此诞生. 如图 6 所示, 潘宁阱核心区由两个离子阱组成, 分别为精密测量阱 (precision trap) 与分析阱 (analysis trap). 精密测量阱安装在磁场最均匀的区域 (即 $B_2 = 0$), 使得离子回旋运动频率与拉莫进动频率的测量足够准确. 分析阱的中心电极使用铁磁性材料, 在强磁场下会产生一个二阶磁场梯度. 基于连续斯特恩-盖拉赫效应就可以在分析阱中探测电子自旋的取向, 即磁矩在磁场轴的投影方向.

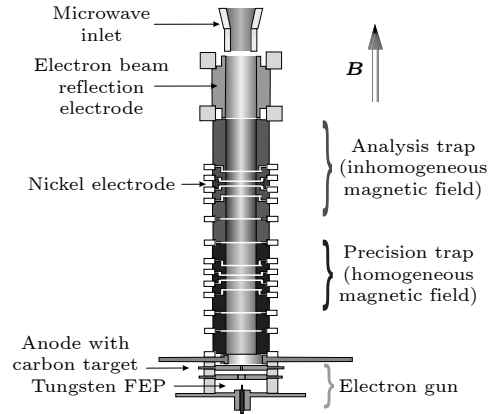


图 6 双阱实验装置剖面示意图, 图片来自文献 [18]

Fig. 6. Cut model of double penning trap system in Mainz, from Ref. [18].

实验开始时, 让离子储存在分析阱中, 通过微波激发和轴向频率测量, 根据 (11) 式确定电子的自旋取向. 随后, 将离子传输至精密测量阱中, 测量离子的回旋运动频率 ω_c . 同一时间在电子拉莫频率 ω_L 附近扫描入射微波 ω_{rf} . 最后, 再将离子传输回分析阱中, 再次测定电子的自旋取向. 如果在分析阱中前后两次测量的电子自旋态发生了翻转,

这就表明在精密测量阱中微波激发频率 ω_{rf} 与电子拉莫频率 ω_L 形成共振, 反之则不形成共振. 在多次测量之后, 可以根据电子自旋态翻转的概率与扫描频率 ω_{rf} 和回旋运动频率 ω_c 的比值作图并根据 (7) 式转化成 g 因子的共振谱 (见图 7). 该共振谱表现为对称的高斯型, 且半高全宽远小于图 5 中非对称拉莫频谱的共振峰. 基于双阱实验技术, g 因子的测量精度可以达到 10^{-9} . 随后, 美因茨大学的课题组成员发展了相位测量法 (PnA)、电子学反馈冷却技术等, 成功将 g 因子的测量误差降低至 10^{-10} 以下 [12,17], 也是目前对于单离子 g 因子测量的最高精度.

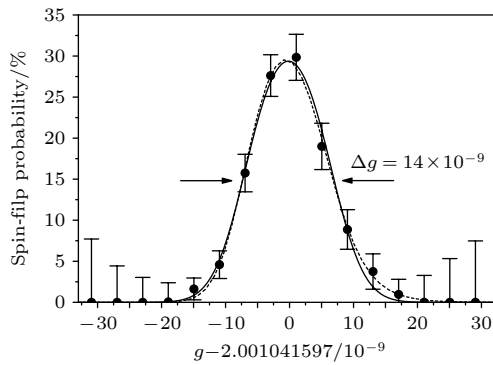


图 7 基于双阱实验装置的 g 因子测量共振谱, 图片来自文献 [18]

Fig. 7. g -factor resonance spectrum from double Penning trap system in Mainz, from Ref. [18].

3 少电子离子束缚态电子 g 因子精密谱实验

3.1 类氢重离子体系电子 g 因子精密测量

美因茨大学的课题组先后在潘宁阱中对类氢 $^{12}\text{C}^{5+}$ [18], $^{16}\text{O}^{7+}$ [19] 和 $^{28}\text{Si}^{13+}$ [20] 基态 g 因子进行了精确测量. 实验中, 他们采用内部小型电子束离子源 (mini-EBIT) 产生类氢离子. 结构如图 6 所示, 由场发射阴极发射的电子束轰击到靶电极, 将靶电极上的原子溅射出来. 脱离靶的原子通过和电子束的连续碰撞产生高电荷态离子. 由于 mini-EBIT 内部结构尺寸仅在毫米级别, 限制了施加在阴极和阳极间的电势差, 因此它无法产生高能电子束电离重核元素的最内壳层电子, 如铅离子 1s 电子的结合能约为 100 keV 远高于 mini-EBIT 中的电子束能量 (数个 keV). 为此, 马克斯普朗克物理研究所的 ALPHATRAP 课题组利用了高能电子束离子

阱 (Heidelberg EBIT) [21] 产生类氢重离子, 随后将离子团引出并注入至潘宁阱, 制备成单个离子开展了类氢重离子体系电子 g 因子精密测量.

ALPHATRAP 实验系统如图 8 所示 [13], 高能电子束离子阱是由电子枪、漂移管、收集器以及一组超导赫姆霍兹线圈组成. 电子束由电子枪出射, 经过漂移管上的电压加速与超导线圈形成的强磁场压缩后, 在漂移管中心电子束能量可达 100 keV 以上, 密度高于 10^{11} 个/cm³. 当高能量与高密度的电子束与注入的原子碰撞之后, 原子的外层电子在数秒内被快速电离, 形成高电荷态离子. 引出的离子团定向动能大约在 $8 \text{ kV} \times q$, 经过偏转磁铁筛选出正确的电荷态后, 再借助脉冲漂移管可以有效地

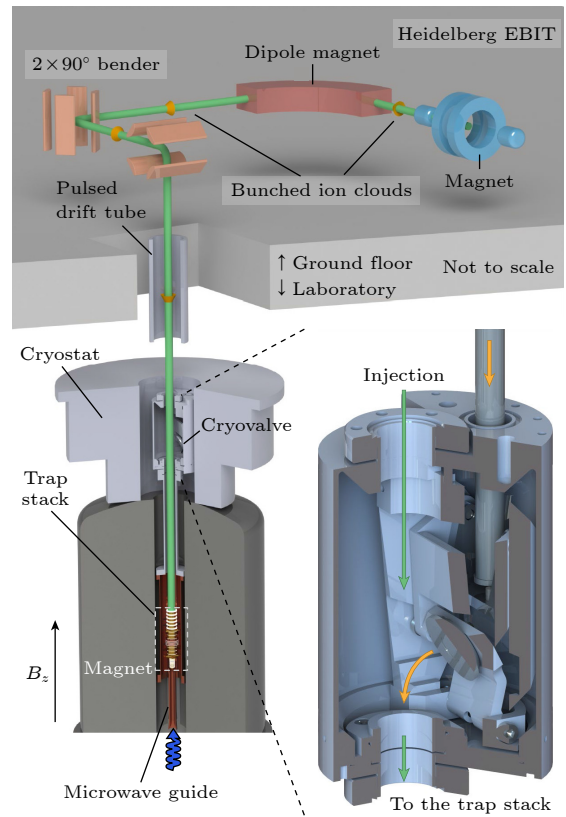


图 8 ALPHATRAP 实验系统示意图, 高电荷态重离子由 Heidelberg EBIT 中产生, 离子束团引出后经过电荷态筛选、偏转、减速、聚焦后被潘宁阱俘获, 手动低温阀可以用来隔离室温束线与低温离子阱的真空环境, 保证离子阱内部真空度优于 10^{-17} torr, 图片来自文献 [13]

Fig. 8. Schematic diagram of the ALPHATRAP experiment, the highly charged ions are produced in the Heidelberg EBIT, the ions are extracted, with charge-state selection, and injected into the Penning trap, the cryogenic valve can be closed to isolate the trap vacuum from the beamline, resulting in a vacuum better than 10^{-17} torr, from Ref. [13].

将离子团减速到 $100 \text{ V} \times q$, 最后利用聚焦透镜将离子团导向至潘宁阱中被捕获. 被捕获的离子团可能有数十至数百个离子, 也可能包含 (荷质比十分相近) 不同种类的离子. 离子温度大约在数个 eV, 对应几万摄氏度. 利用电子学阻尼冷却与离子纯化技术 [11] 可以将离子提纯, 最终制备成单个低温离子 (温度约 6 K).

基于这套实验系统, Morgner 等 [13] 精确测量了类氢 $^{118}\text{Sn}^{49+}$ 离子基态电子 g 因子为 $1.910562058962(73)_{\text{stat}}(42)_{\text{sys}}(910)_{\text{ext}}$, 相对误差在 5×10^{-10} 水平. 该结果与目前理论计算值 $1.910561821(299)$ 在 1 个标准偏差内吻合, 观测到 2-loop QED 的贡献, 检验了束缚态 QED 理论在类氢 $\text{Sn}(Z=50)$ 离子体系 (平均库仑势场为 10^{15} V/cm) 中的准确性. 实验的主要误差来自于现有的原子核质量参数的误差, 这一误差有望通过潘宁阱质量测量来减小, 使得实验测量精度可以达到 10^{-11} . 基于该实验精度有望可以观测到 3-loop QED 效应, 但是受限于目前理论计算精度 (2-loop QED 效应的理论误差远大于 3-loop QED 的贡献), 这个高阶效应尚无法检验.

3.2 类锂与类硼离子体系电子 g 因子精密测量

类锂与类硼离子也是典型的少电子体系, 他们都只有一个价电子, 分别是 $2s$ 和 $2p_{1/2}$. 然而, 理论上计算基态 g 因子值要比类氢离子复杂且困难的多. 主要体现在内壳层的电子会产生一个屏蔽势, 这个屏蔽势不但与价电子产生直接相互作用引入修正 (称为 interelectronic-interaction 或电子-电子关联效应) [22], 还可以对单电子 QED 效应产生电子屏蔽修正 (screened QED 效应) [23]. 以类锂离子

体系为例, g 因子各部分的贡献随原子序数的依赖关系如图 9 所示, 电子-电子关联效应已经超过 1-loop QED 效应的贡献, 而屏蔽势引入的 QED 效应的修正也十分显著, 超越了 2-loop QED 效应的贡献.

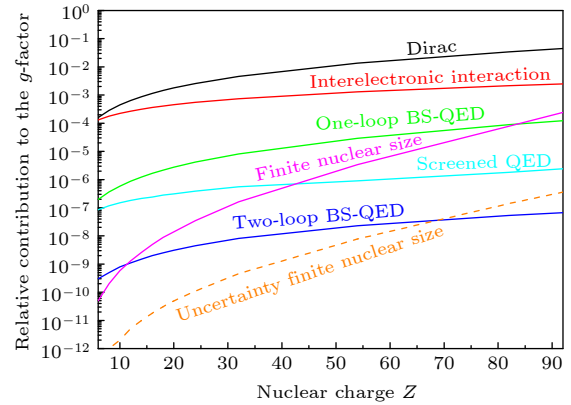


图 9 类锂离子基态 g 因子的高阶 QED 贡献, 电子-电子关联效应、Screened QED 效应、原子核效应随原子序数的依赖关系, 数据 (图片) 来自文献 [10]

Fig. 9. Relative contributions (QED corrections, interelectronic interaction and screened QED) of the g factors of Li-like ions as a function of atomic number Z , from Ref. [10].

实验上, 美国茨大学和马克斯普朗克核物理研究所的课题组对 $^{28}\text{Si}^{11+}$, $^{40}\text{Ca}^{17+}$ 和 $^{40}\text{Ar}^{13+}$ 基态电子 g 因子进行了精密测量, 结果列于表 2 [23]. 实验误差与类氢离子体系 g 因子测量在相当水平, 但理论计算精度 (特别是对类硼离子体系) 远落后于类氢离子, 这种困难正是由于内壳层电子屏蔽势对 g 因子计算带来的影响. 反过来, 由于实验精度很高, 因此通过类锂与类硼体系实验与理论计算的对比, 可以有效检验不同屏蔽势理论模型在 g 因子计算中的适用性.

表 2 $^{28}\text{Si}^{11+}$, $^{40}\text{Ca}^{17+}$ 和 $^{40}\text{Ar}^{13+}$ 基态 g 因子计算与实验数据表
Table 2. Theoretical and experimental g factors of $^{28}\text{Si}^{11+}$, $^{40}\text{Ca}^{17+}$ and $^{40}\text{Ar}^{13+}$.

	$^{28}\text{Si}^{11+}$	$^{40}\text{Ca}^{17+}$	$^{40}\text{Ar}^{13+}$
g_{Dirac}	1.9982547533	1.9964260253	0.66377545
QED	0.0023202857 (17)	0.0023216601(17)	-0.0007682(4)
e-e int.	0.000314 8098 (22)	0.0004542910 (24)	0.0006500(2)
FNS + NR	0.0000000436	0.0000000662	-0.0000091(2)
g_{theo}	2.000889 8924 (28)	1.9992020426 (29)	0.6636482 (5)
g_{exp}	2.00088988845 (14)	1.9992020405 (11)	0.66364845532(93)

注: QED代表经过屏蔽势修正后的束缚态QED效应, e-e int.代表电子-电子关联效应贡献; $^{28}\text{Si}^{11+}$ 与 $^{40}\text{Ca}^{17+}$ 数据来自于文献[23], $^{40}\text{Ar}^{13+}$ 数据来自于文献[24].

3.3 精细结构常数的确定

由 g_{Dirac} 的表达式 (4) 可知, 通过精确测量 g 因子值可以反推精细结构常数 α . 对于类氢离子体系而言, α 的误差由下式决定 [25]:

$$\frac{\delta\alpha}{\alpha} \sim \frac{1}{(\alpha Z)^2} \sqrt{(\delta g_{\text{exp}})^2 + (\delta g_{\text{theo}})^2}. \quad (13)$$

(13) 式表明在不考虑实验和理论 g 因子误差的情况下, 测量重核元素的电子 g 因子反推得到的 α 值更准确. 目前, 实验 g 因子测量精度已经接近 10^{-11} 水平, 如果束缚态 QED 效应可以严格求解从而使得理论计算精度达到同等水平, 那么通过 U^{91+} 离子基态 g 因子可以将 α 值测定到 10^{-10} 精度以下. 然而, 根据图 3 所示, 即使认为束缚态 QED 贡献可以完全严格计算, 但由于在重元素中核体积效应十分显著, 而核体积效应的误差主要来自于核参数如电荷半径的数据误差. 因此, 通过类氢重离子确定精细结构常数将会受限于核参数的误差.

为了有效减小核效应影响, 更精确的确定精细结构常数, Shabaev 等 [25] 和 Yerokhin 等 [26] 先后提出了通过测量类氢离子的电子 g 因子与同一元素的类锂或类硼离子的电子 g 因子的权重差值来确定 α 值. g 因子权重差值可以表示为

$$g' = g^{\text{Li(B)-like}} - \xi g^{\text{H-like}}, \quad (14)$$

其中 $\xi = \Delta g_{\text{NS}}^{\text{Li(B)-like}} / \Delta g_{\text{NS}}^{\text{H-like}}$, 为类锂 (或类硼) g 因子中的核效应贡献与类氢 g 因子核体积效应 (FNS) 贡献的比值, 这个比值可以通过理论准确计算. 如此一来, 在差值 g' 中受限于核结构参数确定 α 值的最大误差项 (核体积效应) 就可以完全消除. ALPHATRAP 课题组已经针对类锂与类硼 ^{118}Sn 离子的基态 g 因子进行了测量, 在理论计算的支持下将会在这一研究课题上继续推进.

3.4 核参数与核效应测量

对于两个同位素而言, 譬如类锂体系 $^{40}\text{Ca}^{17+}$ 和 $^{48}\text{Ca}^{17+}$, 电子 g 因子的各项效应中电子-电子关联、束缚态电子的 QED 效应都是相同的. 两个同位素 g 因子的偏差仅体现在核效应上, 如核尺寸效应与核反冲效应. Köhler 等 [27] 通过分别测量 $^{40}\text{Ca}^{17+}$ 和 $^{48}\text{Ca}^{17+}$ 的基态 g 因子并作差值, 提取了核反冲效应对 $2s$ 电子 g 因子的贡献. 随后, Sailer 等 [28] 借助双离子耦合技术, 即将 $^{20}\text{Ne}^{9+}$ 离子与其同位素 $^{22}\text{Ne}^{9+}$ 离子囚禁在同一个磁控运动轨道上, 这样两个离子

在相同的磁场环境下做同步拉莫进动. 由于同位素位移效应使得两个离子的 g 因子并不完全相等, 因此两者的拉莫进动频率之间存在一个偏差, 这个差值最终体现在同步拉莫进动的相位差会随时间呈现振荡图像. 实验中, 利用同步 Ramsay 微波激发方法准确观测到了这个相位振荡, 进而测量了 $^{20}\text{Ne}^{9+}$ 与 $^{22}\text{Ne}^{9+}$ 离子基态电子 g 因子的同位素偏移量. 表 3 给出了 g 因子同位素偏移的理论与实验结果. 实验测量的相对精度达到 5.6×10^{-13} 超过单离子 g 因子测量精度两个数量级, 而理论计算的相对精度在 8.2×10^{-12} . 通过超高精度的 g 因子同位素偏移测量, 首次检验了 QED 效应在核反冲中的贡献 (表 3 中 Recoil QED = 0.0435). 由于核尺寸效应的误差较大, 更高阶的核反冲修正效应尚无法得到检验. 核尺寸效应计算是以核电荷半径为输入参数, 对于 ^{20}Ne 和 ^{22}Ne 核而言, 他们的核电荷半径参考值为 $\delta\langle r^2 \rangle^{1/2} = 0.0530$ (34). 如果利用实验测量的 g 因子同位素偏移作为基准, 可以反推核电荷半径差值为 $\delta\langle r^2 \rangle^{1/2} = 0.0533$ (4), 新的数据比参考值更加准确. 此外, 通过 g 因子同位素偏移的精确测量, 还可以检验第 5 作用力 (fifth-force) 模型并为新物理出现确定观测边界 [28,29].

表 3 $^{20}\text{Ne}^{9+}$ 和 $^{22}\text{Ne}^{9+}$ 基态 g 因子差以及相关核效应贡献的计算值, 数据来自文献 [28]

Table 3. Contributions of the g -factor difference of $^{20}\text{Ne}^{9+}$ and $^{22}\text{Ne}^{9+}$ as well as the experimental result, from Ref. [28].

效应贡献	$\Delta g = g(^{20}\text{Ne}^{9+}) - g(^{22}\text{Ne}^{9+})$ ($\times 10^{-9}$)
FNS	0.166(11)
Recoil, non-QED	13.2827
Recoil, QED	0.0435
Recoil, $(\alpha/\pi)(m_e/M)$	-0.0103
Recoil, $(m_e/M)^2$	-0.0077
Nuclear polarization	0.0001(3)
Δg total theory	13.474(11)
Δg experiment	13.47524(53) _{stat} (99) _{sys}

对于有核自旋的少电子离子体系而言, 如 $^3\text{He}^+$ 离子 ($I = 1/2$), 基态 $1s$ 能级在外场下分裂成 4 条能级, 分别对应 $|1\rangle : (m_j = 1/2, m_I = 1/2)$, $|2\rangle : (m_j = 1/2, m_I = -1/2)$, $|3\rangle : (m_j = -1/2, m_I = 1/2)$ 与 $|4\rangle : (m_j = -1/2, m_I = -1/2)$. 他们各自的能量可以表示为 [30]

$$E_{1,4} = \frac{E_{\text{HFS}}}{4} \mp (\mu_e + \mu_I) B;$$

$$E_{2,3} = -\frac{E_{\text{HFS}}}{4} \pm \frac{1}{2} \sqrt{E_{\text{HFS}}^2 + 4(\mu_e - \mu_I)^2 B^2}, \quad (15)$$

其中, E_{HFS} 为无外场下的超精细分裂. 实验上采用类似电子 g 因子的测量方法, 对 $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$, $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$, $|2\rangle \leftrightarrow |4\rangle$ 与 $|3\rangle \leftrightarrow |4\rangle$ 四个能级间距进行了测量, 提取了电子 g 因子 $g_e = -2.00217741579(34)_{\text{stat}}(30)_{\text{sys}}$ 、核子 g 因子 $g_I = -4.2552506997(30)_{\text{stat}}(17)_{\text{sys}}(1)_{\text{theo}}$ 、超精细分裂系数 $E_{\text{HFS}} = -8665649865.77(26)_{\text{stat}}(1)_{\text{sys}}$ 这 3 个原子结构参数. 计算得到核磁矩 $\mu_{^3\text{He}} = -16.217050033(14)$ MHz/T, 比之前的数据精度提高一个数量级, 由 E_{HFS} 还可以计算 ^3He 的 Zemach 半径为 $r_z = 2.608(24)$ fm, 相比于电子散射方法得到的数据 $r_z = 2.528(16)$ fm 显示出一定偏差.

4 总结与展望

基于潘宁离子阱实验技术的少电子离子基态电子 g 因子精密测量发展至今已有 20 余年, 推动了原子分子光物理精密测量.

发展微波测量技术、双阱实验方法、相位灵敏的测量方法、离子冷却技术等, 电子 g 因子的实验测量精度逐步提高至 5×10^{-11} ($^{40}\text{Ca}^{17+}$ [27]). 采用双离子耦合技术与同步 Ramsay 微波激发方法测量了同位素 g 因子偏移值, 实验精度达到 5.6×10^{-13} , 超过单离子的电子 g 因子测量精度 100 倍[28], 精确检验了少电子离子体系中的 QED 效应、核效应等. 借助外部高电荷态离子源, 如高能电子束离子阱, 促使研究体系从轻核元素逐渐过渡至重核元素, 通过对 $^{118}\text{Sn}^{49+}$ 基态电子 g 因子的实验测量, 发现它与自由电子 g 因子的偏离值显著增大, 检验了束缚态 QED 理论在 10^{15} V/cm 库仑势场中的适用性[13]. 从类氢离子体系逐步过渡到研究类锂体系与类硼离子体系, 通过对 2s, 2p 电子 g 因子的测量, 可以精确观测电子-电子关联效应、电子屏蔽 QED 效应等, 检验原子结构的理论. 从核自旋为 0 的体系过渡到研究非 0 核自旋离子体系, 借助测量多个电子分裂能级, 不但可以精确获得电子 g 因子值, 还可以确定核子 g 因子、核电磁半径与超精细分裂系数等重要原子结构参数.

在测量技术上针对单离子的电子 g 因子测量精度已经逼近测量极限, 提高测量精度至 ppt 水平

需要进一步控制系统性偏差. 目前, 主要的系统性偏差来自于电磁场不稳定性与非均匀性引入的测量不确定性. 提高电磁场的稳定性主要依赖于技术进步, 譬如研发更高稳定性的电压源[31]或者对外磁场扰动做进一步屏蔽[32]. 电磁场非均匀性引入的系统性误差是与离子热运动幅度紧密相关的[33], 要减小该误差可以进一步降低离子的温度, Tu 等[34]首先开展了激光冷却与协同冷却的理论研究, 随后, Bohman 等[35]和 Will 等[36]成功将质子温度冷却到 100mK 量级.

随着 ALPHATRAP 课题组成功融合了高能电子束离子阱与精密潘宁阱——从 EBIT 中引出类氢 $^{118}\text{Sn}^{49+}$ 离子并注入潘宁阱中进行基态电子 g 因子的精密测量, 原理上可以测量自然界中任意元素类氢离子的电子 g 因子值. 但实际上还需考虑的, 其一, 类氢离子极容易和背景气体发生电荷交换降低它的电荷态. ALPHATRAP 实验系统通过测量类氢 $^{118}\text{Sn}^{49+}$ 离子的稳定囚禁时间, 估算了类氢 $^{208}\text{Pb}^{81+}$ ($Z=82$) 离子可以稳定囚禁约 1 个月, 证明了在现有实验系统中开展高精度 g 因子实验的可行性. 其二, 类氢 $^{208}\text{Pb}^{81+}$ 的电离能约 100 keV, 要在 EBIT 中产生足够数量的离子要求电子束能量达到 250 keV, 目前的 HD-EBIT 是无法做到的. 相关课题组成员正在建设更大型的电子束离子阱 Hyper-EBIT, 可以产生更大流强、更高能量的电子束.

利用同一元素类氢与类锂 (或类硼) 离子体系的电子 g 因子权重差值提取精细结构常数值, 是一种全新的测量精细结构常数的方法. 但更高精度的测量要求重核电子 g 因子的实验和理论精度均达到 10^{-11} . 潘宁离子阱系统已经证明了实验上的可行性. 理论上距离 10^{-11} 的精度目标还存在不小差距, 主要原因在于高阶 QED 效应随原子序数 Z 增大而显著增强, 基于“从头算”的理论方法尚无法将 2-loop QED 项完整计算, 或者说完整计算需要的时间和计算资源非常大. 这一方面还有待理论学家进一步优化理论方法和计算手段.

感谢刘佳林在本论文修改工作中做出的贡献.

参考文献

- [1] Landé A 1921 *Z. Für Phys.* **5** 231
- [2] Kusch P, Foley H M 1947 *Phys. Rev.* **72** 1256

- [3] Kinoshita T 1990 *Advanced Series on Directions in HighEnergy Physics* (Singapore: World Scientific) pp218-321
- [4] Schwinger J 1948 *Phys. Rev.* **73** 416
- [5] Laporta S, Remiddi E 1996 *Phys. Lett. B* **379** 283
- [6] Aoyama T, Hayakawa M, Kinoshita T, Nio M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 111807
- [7] Fan X, Myers T G, Sukra B A D, Gabrielse G 2023 *Phys. Rev. Lett.* **130** 071801
- [8] Shabaev V M, Glazov D A, Plunien G, Volotka A V 2015 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **44** 031205
- [9] Breit G 1928 *Nature* **122** 649
- [10] Werth G, Sturm S, Blaum K 2018 *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **67** 257
- [11] Sturm S, Arapoglou I, Egl A, Höcker M, Kraemer S, Sailer T, Tu B, Weigel A, Wolf R, López-Urrutia J C, Blaum K 2019 *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **227** 1425
- [12] Heiße F, Door M, Sailer T, Filianin P, Herkenhoff J, König C M, Kromer K, Lange D, Morgner J, Rischka A, Schweiger C, Tu B, Novikov Y N, Eliseev S, Sturm S, Blaum K 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 253002
- [13] Morgner J, Tu B, König C M, Sailer T, Heiße F, Bekker H, Sikora B, Lyu C, Yerokhin V A, Harman Z, Crespo López-Urrutia J R, Keitel C H, Sturm S, Blaum K 2023 *Nature* **622** 53
- [14] Brown L S, Gabrielse G 1986 *Rev. Mod. Phys.* **58** 233
- [15] Tu B, Si R, Shen Y, Wang J, Wei B, Chen C, Yao K, Zou Y 2023 *Phys. Rev. Res.* **5** 043014
- [16] Hermanspahn N, Häffner H, Kluge H J, Quint W, Stahl S, Verdú J, Werth G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 427
- [17] Sturm S, Wagner A, Schabinger B, Blaum K 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 143003
- [18] Häffner H, Beier T, Hermanspahn N, Kluge H J, Quint W, Stahl S, Verdú J, Werth G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 5308
- [19] Verdú J, Djekić S, Stahl S, Valenzuela T, Vogel M, Werth G, Beier T, Kluge H J, Quint W 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 093002
- [20] Sturm S, Wagner A, Schabinger B, Zatorski J, Harman Z, Quint W, Werth G, Keitel C H, Blaum K 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 023002
- [21] Martínez A J G, López-Urrutia J R C, Fischer D, Orts R S, Ullrich J 2007 *J. Phys. Conf. Ser.* **72** 012001
- [22] Zinenko D V, Glazov D A, Kosheleva V P, Volotka A V, Fritzsche S 2023 *Phys. Rev. A* **107** 032815
- [23] Kosheleva V P, Volotka A V, Glazov D A, Zinenko D V, Fritzsche S 2022 *Phys. Rev. Lett.* **128** 103001
- [24] Arapoglou I, Egl A, Höcker M, Sailer T, Tu B, Weigel A, Wolf R, Cakir H, Yerokhin V A, Oreshkina N S, Agababaev V A, Volotka A V, Zinenko D V, Glazov D A, Harman Z, Keitel C H, Sturm S, Blaum K 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 253001
- [25] Shabaev V M, Glazov D A, Oreshkina N S, Volotka A V, Plunien G, Kluge H J, Quint W 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 253002
- [26] Yerokhin V A, Berseneva E, Harman Z, Tupitsyn I I, Keitel C H 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 100801
- [27] Köhler F, Blaum K, Block M, Chenmarev S, Eliseev S, Glazov D A, Goncharov M, Hou J, Kracke A, Nesterenko D A, Novikov Y N, Quint W, Minaya Ramirez E, Shabaev V M, Sturm S, Volotka A V, Werth G 2016 *Nat. Commun.* **7** 10246
- [28] Sailer T, Debierre V, Harman Z, Heiße F, König C, Morgner J, Tu B, Volotka A V, Keitel C H, Blaum K, Sturm S 2022 *Nature* **606** 479
- [29] Debierre V, Keitel C H, Harman Z 2020 *Phys. Lett. B* **807** 135527
- [30] Schneider A, Sikora B, Dickopf S, Müller M, Oreshkina N S, Rischka A, Valuev I A, Ulmer S, Walz J, Harman Z, Keitel C H, Mooser A, Blaum K 2022 *Nature* **606** 878
- [31] Kaiser A, Dickopf S, Door M, Behr R, Beutel U, Eliseev S, Kaushik A, Kromer K, Müller M, Palafox L, Ulmer S, Mooser A, Blaum K 2024 *Appl. Phys. Lett.* **124** 224002
- [32] Devlin J A, Wursten E, Harrington J A, Higuchi T, Blessing P E, Borchert M J, Erlewein S, Hansen J J, Morgner J, Bohman M A, Mooser A H, Smorra C, Wiesinger M, Blaum K, Matsuda Y, Ospelkaus C, Quint W, Walz J, Yamazaki Y, Ulmer S 2019 *Phys. Rev. Appl.* **12**, 044012 DOI: 10.1103/PhysRevApplied.12.044012
- [33] Ketter J, Eronen T, Höcker M, Streubel S, Blaum K 2014 *Int. J. Mass Spectrom.* **358** 1
- [34] Tu B, Hahne F, Arapoglou I, Egl A, Heiße F, Höcker M, König C, Morgner J, Sailer T, Weigel A, Wolf R, Sturm S 2021 *Adv. Quantum Technol.* **4** 2100029
- [35] Bohman M, Grunhofer V, Smorra C, Wiesinger M, Will C, Borchert M J, Devlin J A, Erlewein S, Fleck M, Gavranovic S, Harrington J, Latacz B, Mooser A, Popper D, Wursten E, Blaum K, Matsuda Y, Ospelkaus C, Quint W, Walz J, Ulmer S, BASE Collaboration 2021 *Nature* **596** 514
- [36] Will C, Wiesinger M, Micke P, Yildiz H, Driscoll T, Kommu S, Abbass F, Arndt B P, Bauer B B, Erlewein S, Fleck M, Jäger J I, Latacz B M, Mooser A, Schweitzer D, Umbrazunas G, Wursten E, Blaum K, Devlin J A, Ospelkaus C, Quint W, Soter A, Walz J, Smorra C, Ulmer S 2024 *Phys. Rev. Lett.* **133** 023002

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

Precise measurements of electron g factors in bound states of few-electron ions^{*}Tu Bing-Sheng[†]*(Shanghai EBIT Lab, Key Laboratory of Nuclear Physics and Ion-Beam Application (MOE), Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)*

(Received 14 May 2024; revised manuscript received 13 September 2024)

Abstract

The electron g factor is an important fundamental structural parameter in atomic physics, as it reveals various mechanisms of interactions between electrons and external fields. Precise measurements of g factors of bound electrons in simple atomic and molecular systems provide an effective method for investigating the bound-state quantum electrodynamics (QED) theory. Especially in highly-charged heavy ions (HCIs), the strong electromagnetic interactions between the nuclei and inner-shell electrons provide unique opportunities to test QED under extremely strong fields. Accurate measurements of the g factors of the bound-state electrons are also important for determining nuclear effects, nuclear parameters and fundamental constants. The research on g factors of the bound-state electrons has become a frontier topic in fundamental physics. A Penning trap, which uses steady-state electromagnetic fields to confine charged particles, is utilized to precisely measure the g factor. This paper presents a comprehensive review of the experiments on g factors for few-electron simple systems in Penning traps, including experimental principles, experimental setups, measurement methods, and a summary of important research findings. The physical concept of the electron g factor and its historical research background are introduced. The electron g factor is considered as an effective probe to study higher-order QED effects. Through high-precision measurements of the free electron g factor, discrepancies between the fine-structure constants and other experimental results in atomic physics are identified. Notably, the g factor of the $1s$ electron in HCIs deviates significantly from the value for free electrons as the atomic number increases. Experimental principles, including the principle of the Penning trap and the principle of measuring the bound-state electron g factors are discussed. A double-trap experiment setup and related precision measurement techniques are also introduced.

This paper reviews several milestone experiments including (1) the stringent test of bound-state QED by precise measurement of bound-state electron g factor of a $^{118}\text{Sn}^{49+}$ ion, (2) measurement of the g factors of lithium-like and boron-like ions and their applications, and (3) measurement of the g -factor isotope shift by using an advanced two-ion balance technique in the Penning trap, providing an insight into the QED effects in nuclear recoil. Finally, this paper summarizes the challenges currently faced in measuring the g factors of bound-state electrons in few-electron ion systems and provides the prospects for the future developments of this field.

Keywords: few-electron ions, g factor, Penning trap, precision measurement**PACS:** 31.30.js, 32.10.Dk, 37.10.Ty**DOI:** 10.7498/aps.73.20240683**CSTR:** 32037.14.aps.73.20240683

^{*} Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2022YFA1602504), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12204110), and the Shanghai Pujiang Talent Program (Grant No. 22PJ1401100).

[†] E-mail: bingshengtu@fudan.edu.cn

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 $\mu = m_p/m$. 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

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 ($v, L \rightarrow v', L'$)	所测频率/MHz	理论频率/MHz	质量比
HD ⁺					
2007	Koelemeij et al. (HHU) ^[16]	(0, 2) $\rightarrow$ (4, 3)	214978560.6(0.5)	214978560.88(7) ^[62]	—
2016	Biesheuvel et al. (VU) ^[18]	(0, 2) $\rightarrow$ (8, 3)	383407177.38(41)	383407177.150(15) ^[20]	1836.1526695(53)
2018	Alighanbari et al. (HHU) ^[63]	(0, 0) _{<i>J=2</i>} $\rightarrow$ (0, 1) _{<i>J'=3</i>}	1314935.8280(4)(3) ^a	1314935.8273(10) ^b	1836.1526739(24)
2020	Alighanbari et al. (HHU) ^[23]	(0, 0) $\rightarrow$ (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) $\rightarrow$ (9, 3)	415264925.5005(12)	415264925.4962(74) ^b	1836.152673406(38)
2021	Kortunov et al. (HHU) ^[64]	(0, 0) $\rightarrow$ (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) $\rightarrow$ (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) $\rightarrow$ (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 [§]	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; [§] 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 Hilco 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⁺ ($v, L = (0, 2) \rightarrow (8, 3)$) 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*} $\rightarrow$ (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) $\rightarrow$ (0, 1)^[23] 和 (0, 3) $\rightarrow$ (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_p/m 敏感度较高, 其次是 m_d/m_p ^[4]. 其他敏感因子还包括质子电荷半径 r_p 、氘核电荷半径 r_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:

$$R_\infty m(m_p^{-1} + m_d^{-1}) = 8\,966.20515050(12)_{\text{exp}} \times (12)_{\text{theory}}(4)_{\text{CODATA2018}} \, 1/\text{m}, (\text{HD}^+ \text{光谱}), \quad (1)$$

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

其中 HD⁺ 光谱结果中的第三个误差来自质子电荷半径 r_p 和氘核电荷半径 r_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_p/m 和 m_d/m (或 m_d/m_p). 表 2 列出了不同实验与理论结合测量的质量比组合 $\mathcal{R} = \frac{\mu^{\text{pd}}}{m} = \frac{m_p m_d}{m(m_p + m_d)}$, 其中 $\mu^{\text{pd}} = \frac{m_p m_d}{m_p + m_d}$ 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) $\rightarrow$ (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:

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

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 CODATA 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 ($\alpha \approx 1/137$) 的幂级数展开如下:

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

其中 E_{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_{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_{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) $\rightarrow$ (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) $\rightarrow$ (0, 1)	1223.899228658(23)	1.9×10^{-11}	HHU ^[23]
2020	(0, 3) $\rightarrow$ (9, 3)	1223.899228735(28)	2.3×10^{-11}	VU ^[67]
2021	(0, 0) $\rightarrow$ (0, 1)	1223.899228711(22)	1.8×10^{-11}	HHU ^[64]
2023	(0, 0) $\rightarrow$ (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:

$$\begin{aligned} H_{\text{hfs}}(\text{HD}^+) &= E_1(\mathbf{L} \cdot \mathbf{s}_e) + E_2(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}_p) + E_3(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}_d) \\ &+ E_4(\mathbf{I}_p \cdot \mathbf{s}_e) + E_5(\mathbf{I}_d \cdot \mathbf{s}_e) + E_6\{2\mathbf{L}^2(\mathbf{I}_p \cdot \mathbf{s}_e) \\ &- 3[(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}_p)(\mathbf{L} \cdot \mathbf{s}_e) + (\mathbf{L} \cdot \mathbf{s}_e)(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}_p)]\} \\ &+ E_7\{2\mathbf{L}^2(\mathbf{I}_d \cdot \mathbf{s}_e) - 3[(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}_d)(\mathbf{L} \cdot \mathbf{s}_e) \\ &+ (\mathbf{L} \cdot \mathbf{s}_e)(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}_d)]\} + E_8\{2\mathbf{L}^2(\mathbf{I}_p \cdot \mathbf{I}_d) \\ &- 3[(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}_p)(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}_d) + (\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}_d)(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}_p)]\} \\ &+ E_9\left[\mathbf{L}^2\mathbf{I}_d^2 - \frac{3}{2}(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}_d) - 3(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}_d)^2\right], \end{aligned} \quad (5)$$

这里 $\mathbf{L}$ 是总轨道角动量算符, $\mathbf{s}_e$, $\mathbf{I}_p$ 和 $\mathbf{I}_d$ 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 H₂⁺ 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 $(0, 3) \rightarrow (9, 3)$ 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:

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

$$f_{\text{hfs,exp}} = 178254.4(0.9) \text{ kHz}. \quad (7)$$

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:

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

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 H₂⁺, 其超精细结构理论整体上与 HD⁺类似. H₂⁺ 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) H₂⁺ 由两个全同的质子组成, 具有交换对称性. 理论上, H₂⁺ 超精细劈裂的等效哈密顿量可以表示为^[51]:

$$\begin{aligned} H_{\text{eff}}(\text{H}_2^+) &= b_F(\mathbf{I} \cdot \mathbf{s}_e) + c_e(\mathbf{L} \cdot \mathbf{s}_e) + c_1(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}) + d_1\{2\mathbf{L}^2(\mathbf{I} \cdot \mathbf{s}_e) \\ &- 3[(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I})(\mathbf{L} \cdot \mathbf{s}_e) + (\mathbf{L} \cdot \mathbf{s}_e)(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I})]\} \\ &+ d_2\left[\mathbf{L}^2\mathbf{I}^2 - \frac{3}{2}(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}) - 3(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I})^2\right]. \end{aligned} \quad (9)$$

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. $\mathbf{L}$ 是 H₂⁺ 的轨道角动量算符, $\mathbf{s}_e$ 和 $\mathbf{I}$ 分别表示电子和两个质子的自旋算符. b_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_1 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_1 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

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

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 $H_{\text{hfs}}(H_2^+) = V_{\text{ep}} + V_{\text{ep}} + V_{\text{pp}}$, $H_{\text{hfs}}(HD^+) = V_{\text{ep}} + V_{\text{ed}} + V_{\text{pd}}$. 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:

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

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 $\kappa_e = (\alpha/\pi) \times 0.5 + (\alpha/\pi)^2 \times (-0.32847 \dots) + \dots$ [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, 氦核、质子和电子的动量算符分别表示为 $\mathbf{P}_d, \mathbf{P}_p$ 和 $\mathbf{P}_e$, 质心系坐标分别表示为 $\mathbf{R}_d, \mathbf{R}_p$ 和 $\mathbf{r}_e$, 自旋算符分别表示为 $\mathbf{I}_d, \mathbf{I}_p$ 和 $\mathbf{s}_e$, 质量分别表示为 m_d, m_p 和 m . 电子的磁矩为 $\mu_e = -(1 + \kappa_e)$, 以玻尔磁矩 μ_B 为单位, 其中 κ_e 是电子的反常磁矩; 质子的磁矩 μ_p 和氦核的磁矩 μ_d 则以原子核磁矩 μ_N 为单位. 氦核的电四极矩表示为 Q_d . 电子相对于质子或氦核的相对位移为 $\mathbf{r}_{p,d} = \mathbf{r}_e - \mathbf{R}_{p,d}$, 而两个原子核之间的相对位移为 $\mathbf{R} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1$, 其中原子核 1 可以是质子 (H_2^+) 或氦核 (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 $z_e = -1$, 而原子核的电荷数为 $Z_p = Z_d = 1$.

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

H_2^+ 和 HD^+ 的电子-质子相互作用需要分别考虑. 在 HD^+ 中, 仅需处理一对电子-质子相互作用. 而在 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:

$$V_{ep}^{(4)} = \frac{(1+2\kappa_e)Z_p}{2m^2} \frac{\mathbf{r}_p \times \mathbf{p}_e}{r_p^3} \cdot \mathbf{s}_e - \frac{(1+\kappa_e)Z_p}{mm_p} \frac{\mathbf{r}_p \times \mathbf{P}_p}{r_p^3} \cdot \mathbf{s}_e - \frac{2\mu_p - 1}{2m_p^2} \frac{\mathbf{r}_p \times \mathbf{P}_p}{r_p^3} \cdot \mathbf{I}_p + \frac{\mu_p}{mm_p} \frac{\mathbf{r}_p \times \mathbf{p}_e}{r_p^3} \cdot \mathbf{I}_p - \frac{8\pi}{3} \frac{\mu_e \mu_p}{mm_p} \delta(\mathbf{r}_p) (\mathbf{s}_e \cdot \mathbf{I}_p) + \frac{\mu_e \mu_p}{mm_p} \frac{r_p^2 (\mathbf{s}_e \cdot \mathbf{I}_p) - 3(\mathbf{r}_p \cdot \mathbf{s}_e)(\mathbf{r}_p \cdot \mathbf{I}_p)}{r_p^5}. \quad (12)$$

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 $c_e^{(4)}$ 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 $c_1^{(4)}$ 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 $b_F^{(4)}$ 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 HD^+ , 还需要考虑电子-氦核之间的相互作用:

$$V_{ed}^{(4)} = \frac{(1+2\kappa_e)Z_d}{2m^2} \frac{\mathbf{r}_d \times \mathbf{p}_e}{r_d^3} \cdot \mathbf{s}_e - \frac{(1+\kappa_e)Z_d}{mm_d} \frac{\mathbf{r}_d \times \mathbf{P}_d}{r_d^3} \cdot \mathbf{s}_e - \frac{1}{m_d} \left(\frac{\mu_d}{2m_p} - \frac{1}{2m_d} \right) \frac{\mathbf{r}_d \times \mathbf{P}_d}{r_d^3} \cdot \mathbf{I}_d + \frac{\mu_d}{2mm_p} \frac{\mathbf{r}_d \times \mathbf{p}_e}{r_d^3} \cdot \mathbf{I}_d - \frac{4\pi}{3} \frac{\mu_e \mu_d}{mm_p} \delta(\mathbf{r}_d) (\mathbf{s}_e \cdot \mathbf{I}_d) + \frac{\mu_e \mu_d}{2mm_p} \frac{r_d^2 (\mathbf{s}_e \cdot \mathbf{I}_d) - (\mathbf{r}_d \cdot \mathbf{s}_e)(\mathbf{r}_d \cdot \mathbf{I}_d)}{r_d^5} + \frac{Q_d}{2} \frac{r_d^2 \mathbf{I}_d^2 - 3(\mathbf{r}_d \cdot \mathbf{I}_d)^2}{r_d^5}. \quad (13)$$

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 $E_1^{(4)}$; 第三和第四项表示氦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氦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氦核自旋的张量相互作用, 对应于 $E_7^{(4)}$; 最后一项表示氦核的电四极矩, 对应于 $E_9^{(4)}$.

对于 H_2^+ , 两个质子之间的相互作用需要区分质子 1 和质子 2:

$$V_{pp}^{(4)} = - \frac{(2\mu_p - Z_p) Z_p}{2m_p^2} \left(\frac{-\mathbf{R} \times \mathbf{P}_1}{R^3} \cdot \mathbf{I}_1 + \frac{\mathbf{R} \times \mathbf{P}_2}{R^3} \cdot \mathbf{I}_2 \right) - \frac{\mu_p}{m_p^2} \left(\frac{-\mathbf{R} \times \mathbf{P}_1}{R^3} \cdot \mathbf{I}_2 + \frac{\mathbf{R} \times \mathbf{P}_2}{R^3} \cdot \mathbf{I}_1 \right) - \frac{8\pi}{3} \frac{\mu_p^2}{m_p^2} \delta(\mathbf{R}) (\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2) + \frac{\mu_p^2}{m_p^2} \frac{R^2 (\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2) - 3(\mathbf{R} \cdot \mathbf{I}_1)(\mathbf{R} \cdot \mathbf{I}_2)}{R^5}, \quad (14)$$

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机率几乎为零, 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:

$$V_{\text{pd}}^{(4)} = -\frac{(2\mu_p - Z_p)Z_d}{2m_p^2} \frac{\mathbf{R} \times \mathbf{P}_p}{R^3} \cdot \mathbf{I}_p + \frac{\mu_p}{m_p m_d} \frac{\mathbf{R} \times \mathbf{P}_d}{R^3} \cdot \mathbf{I}_p \\ + \frac{Z_p}{m_d} \left(\frac{\mu_d}{2m_p} - \frac{Z_d}{2m_d} \right) \frac{\mathbf{R} \times \mathbf{P}_d}{R^3} \cdot \mathbf{I}_d \\ - \frac{\mu_d}{2m_p^2} \frac{\mathbf{R} \times \mathbf{P}_p}{R^3} \cdot \mathbf{I}_d - \frac{4\pi}{3} \frac{\mu_p \mu_d}{m_p^2} \delta(\mathbf{R}) (\mathbf{I}_d \cdot \mathbf{I}_p) \\ + \frac{\mu_p \mu_d}{2m_p^2} \frac{R^2 (\mathbf{I}_d \cdot \mathbf{I}_p) - 3(\mathbf{R} \cdot \mathbf{I}_d)(\mathbf{R} \cdot \mathbf{I}_p)}{R^5} \\ - \frac{Q_d}{2} \frac{R^2 \mathbf{I}_d^2 - 3(\mathbf{R} \cdot \mathbf{I}_d)^2}{R^5}, \quad (15)$$

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机率几乎为零, 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氢的超精细劈裂 $m\alpha^6$ 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 diagrams)、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:

$$1. \quad \frac{3e}{64m^4} \{p_e^2, [\nabla^2 A_0]\} - \frac{5e}{128m^4} [p_e^2, [p_e^2, A_0]], \quad (16)$$

$$2. \quad \frac{3e}{32m^4} \{p_e^2, \boldsymbol{\sigma} \cdot [\mathbf{E}_{//} \times \mathbf{p}]_e\}, \quad (17)$$

$$3. \quad \frac{e}{8m^3} \{p_e^2, \mathbf{p}_e \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_e\}, \quad (18)$$

$$4. \quad \frac{e}{8m^3} \{p_e^2, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}\}, \quad (19)$$

$$5. \quad -e \left(\frac{\mathbf{p}_e}{2m} \mathbf{A} + \mathbf{A} \frac{\mathbf{p}_e}{2m} \right), \quad (20)$$

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

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

$$1\text{N.} \quad Z_a |e| A_0, \quad (23)$$

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

$$3\text{N.} \quad -\boldsymbol{\mu}_a \cdot \mathbf{B}, \quad (25)$$

$$4\text{N.} \quad \frac{Z_a^2 e^2}{2m_a} \mathbf{A}^2, \quad (26)$$

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

$$9. \quad \frac{e^2}{8m^2} \mathbf{E}^2, \quad (28)$$

$$10. \quad \frac{e^2}{2m} \mathbf{A}^2, \quad (29)$$

这里 $\{A, B\} = AB + BA$ 是反对易符号, $\mathbf{p}$ 是电子的动量算符, $\boldsymbol{\sigma} = 2\mathbf{s}_e$ 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 $\mathbf{E} = -\nabla A_0 - \partial_t \mathbf{A}$, $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$. 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 $\mathbf{E}_{//} = -\nabla A_0$ 和 $\mathbf{E}_{\perp} = -\partial_t \mathbf{A}$, 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

$$V_{ea}^{ss0(6)} = \frac{\mu_e \mu_a}{2m^2 I_a} \left\{ p_e^2, \frac{8\pi}{3} \delta(\mathbf{r}_a) \right\} (\mathbf{s}_e \cdot \mathbf{I}_a) - \frac{2\mu_e \mu_a}{3m I_a} \left(\frac{Z_a}{r_a^4} + Z_b \frac{\mathbf{r}_a \cdot \mathbf{r}_b}{r_a^3 r_b^3} \right) (\mathbf{s}_e \cdot \mathbf{I}_a), \quad (30)$$

这里 $\mathbf{r}_a$ 和 $\mathbf{r}_b$ 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

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

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:

$$H_B = -\frac{p_e^4}{8m^3} + \frac{1}{8m^2} \sum_a Z_a \delta(\mathbf{r}_a), \quad (32)$$

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

$$H_{ea}^{ss0(4)} = -\frac{4\pi}{3} \frac{\mu_e \mu_a}{m m_a I_a} \delta(\mathbf{r}_a) (\mathbf{s}_e \cdot \mathbf{I}_a). \quad (33)$$

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

$$V_{ea}^{so(6)} = -\frac{(3+4\kappa_e) Z_a}{16m^4} \left\{ p_e^2, \frac{\mathbf{r}_a \times \mathbf{p}_e}{r_a^3} \right\} \cdot \mathbf{s}_e + \frac{Z_a}{4m^3 m_a} \left\{ p_e^2, \frac{\mathbf{r}_a \times \mathbf{P}_a}{r_a^3} \right\} \cdot \mathbf{s}_e + \frac{Z_a^2}{4m^2 m_a} \frac{\mathbf{r}_a \times \mathbf{P}_a}{r_a^4} \cdot \mathbf{s}_e + \frac{Z_a Z_b}{4m^2 m_a} \frac{\mathbf{r}_b \times \mathbf{P}_a}{r_a r_b^3} \cdot \mathbf{s}_e - \frac{Z_a Z_b}{4m^2 m_a} \frac{\mathbf{r}_a \times \mathbf{r}_b}{r_a^3 r_b^3} (\mathbf{r}_a \cdot \mathbf{P}_a) \cdot \mathbf{s}_e - \frac{Z_a^2}{2m^2 m_a} \frac{\mathbf{r}_a \times \mathbf{p}_e}{r_a^4} \cdot \mathbf{s}_e, \quad (34)$$

式中上标“so”表示自旋-轨道相互作用; $\mathbf{r}_a$ 是电子

相对原子核 a 的位移矢量; $\mathbf{r}_b$ 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

$$\Delta E_{\text{sec-ea}}^{so(6)} = 2 \left\langle H_B Q (E_0 - H_0)^{-1} Q H_{ea}^{so(4)} \right\rangle + 2 \left\langle H_{\text{ret}} Q (E_0 - H_0)^{-1} Q H_{ea}^{so(4)} \right\rangle + \left\langle H_{ea}^{so(4)} Q (E_0 - H_0)^{-1} Q H_{eb}^{so(4)} \right\rangle^{(1)} + \left\langle H_{ea}^{so(4)} Q (E_0 - H_0)^{-1} Q H_{ea}^{so(4)} \right\rangle^{(1)}, \quad (35)$$

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:

$$H_{\text{ret}} = \sum_a \frac{Z_a}{2} \frac{p_e^i}{m} \left(\frac{\delta^{ij}}{r_1} + \frac{r_a^i r_a^j}{r_a^3} \right) \frac{P_a^j}{m_a}. \quad (36)$$

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 $V_{\text{ep,d}}^{(4)}$):

$$H_{ea}^{so(4)} = \frac{1+2\kappa_e}{2m^2} \frac{\mathbf{r}_a \times \mathbf{p}_e}{r_a^3} \cdot \mathbf{s}_e - \frac{1+\kappa_e}{m m_a} \frac{\mathbf{r}_a \times \mathbf{P}_a}{r_a^3} \cdot \mathbf{s}_e. \quad (37)$$

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:

$$V_{ea}^{ss2(6)} = \frac{\mu_e \mu_a}{2m^2 I_a} \left\{ p_e^2, \left[-\frac{r_a^2 (\mathbf{s}_e \cdot \mathbf{I}_a) - 3(\mathbf{s}_e \cdot \mathbf{r}_a)(\mathbf{I}_a \cdot \mathbf{r}_a)}{r_a^5} \right] \right\} - \frac{(1+2\kappa_e) \mu_e \mu_a}{3m I_a} \left[Z_a \frac{r_a^2 (\mathbf{s}_e \cdot \mathbf{I}_a) - 3(\mathbf{s}_e \cdot \mathbf{r}_a)(\mathbf{I}_a \cdot \mathbf{r}_a)}{r_a^6} + Z_b \frac{(\mathbf{r}_a \cdot \mathbf{r}_b)(\mathbf{s}_e \cdot \mathbf{I}_a) - 3(\mathbf{s}_e \cdot \mathbf{r}_a)(\mathbf{I}_a \cdot \mathbf{r}_b)}{r_a^3 r_b^3} \right], \quad (38)$$

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

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{sec-ea}}^{\text{ss}(6)} &= 2 \left\langle H_{\text{B}} Q (E_0 - H_0)^{-1} Q H_{\text{ea}}^{\text{ss}(4)} \right\rangle \\ &+ 2 \left\langle \left(H_{\text{ea}}^{\text{so}(4)} + H_{\text{eb}}^{\text{so}(4)} \right) Q (E_0 - H_0)^{-1} Q H_{\text{ea}}^{\text{ss}(4)} \right\rangle^{(2)} \\ &+ 2 \left\langle \left(H_{\text{ea}}^{\text{so}(4)} + H_{\text{eb}}^{\text{so}(4)} \right) Q (E_0 - H_0)^{-1} Q H_{\text{ea}}^{\text{soN}(4)} \right\rangle^{(2)}, \end{aligned} \quad (39)$$

其中 $H_{\text{ea}}^{\text{ss}(4)}$ 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:

$$H_{\text{ea}}^{\text{ss}(4)} = \frac{\mu_{\text{e}} \mu_{\text{a}}}{2m m_{\text{a}} I_{\text{a}}} \frac{r_{\text{a}}^2 (\mathbf{s}_{\text{e}} \cdot \mathbf{I}_{\text{a}}) - 3 (\mathbf{s}_{\text{e}} \cdot \mathbf{r}_{\text{a}}) (\mathbf{I}_{\text{a}} \cdot \mathbf{r}_{\text{a}})}{r_{\text{a}}^5}, \quad (40)$$

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

$$\begin{aligned} H_{\text{ea}}^{\text{soN}(4)} &= \frac{\mu_{\text{a}}}{m I_{\text{a}}} \frac{\mathbf{r}_{\text{a}} \times \mathbf{p}_{\text{e}}}{r_{\text{a}}^3} \cdot \mathbf{I}_{\text{a}} \\ &- \frac{\mu_{\text{a}}}{m_{\text{a}} I_{\text{a}}} \left[1 - \frac{Z_{\text{a}} m_{\text{p}} I_{\text{a}}}{m_{\text{a}} \mu_{\text{a}}} \right] \frac{\mathbf{r}_{\text{a}} \times \mathbf{P}_{\text{a}}}{r_{\text{a}}^3} \cdot \mathbf{I}_{\text{a}}, \end{aligned} \quad (41)$$

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

$$\mathcal{U}_{q^2} = \frac{i Z_{\text{a}}}{8m^3 m_{\text{a}}} \mathbf{p}_{\text{e}} \times 4\pi\delta(\mathbf{r}_{\text{a}}) \mathbf{P}_{\text{a}} - \mathbf{P}_{\text{a}} \times 4\pi\delta(\mathbf{r}_{\text{a}}) \mathbf{p}_{\text{e}} \cdot \mathbf{s}_{\text{e}}.$$

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

$$\mathcal{U}_{Y_2} = \frac{i Z_{\text{a}}}{2m^4} [\mathbf{p}_{\text{e}} \times 4\pi\delta(\mathbf{r}_{\text{a}}) \mathbf{p}_{\text{e}}] \cdot \mathbf{s}_{\text{e}}.$$

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

$$V_{\text{ea}}^{\text{so}(7 \ln)} = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{\pi} \ln(\alpha^{-2}) \mathcal{U}_{q^2} - \frac{1}{3} \frac{\alpha}{\pi} \ln(\alpha^{-2}) \mathcal{U}_{Y_2}.$$

另外, $m\alpha^7 \ln \alpha$ 阶的二阶微扰贡献为

$$\Delta E_{\text{sec-ea}}^{\text{so}(7)} = 2 \langle H_{\text{ea}}^{\text{so}(4)} Q (E_0 - H_0)^{-1} Q H^{\text{so}(7 \ln)} \rangle, \quad (42)$$

其中 $H_{\text{ea}}^{\text{so}(4)}$ 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 $H^{\text{so}(7 \ln)}$ 是 $m\alpha^5$ 阶辐射修正中包含 $\ln(\alpha^{-2})$ 项的部分:

$$H^{\text{so}(7 \ln)} = \alpha^3 \frac{4}{3} \ln(\alpha^{-2}) [Z_{\text{a}} \delta(\mathbf{r}_{\text{a}}) + Z_{\text{b}} \delta(\mathbf{r}_{\text{b}})]. \quad (43)$$

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

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

其中 Z 是原子核的电荷, M 是原子核质量, c 是光速, R_{∞} 是里德作常数, 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]:

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

其中 $\alpha^4 E_F$ 阶修正系数的部分结果为^[66,77]

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

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]:

$$\Delta E_S = \Delta E_Z + \Delta E_R^p + \Delta E_{\text{pol}}, \quad (47)$$

其中第一项 ΔE_Z 是原子核修正中最大的项, 源自 Zemach 项 (包括辐射修正)^[80,81]:

$$\Delta E_Z = -2(Z\alpha)m(1 + \delta_Z^{\text{rad}})r_Z E_F \approx 40 \times 10^{-6} E_F, \quad (48)$$

这里 $\delta_Z^{\text{rad}} = 0.015$, r_Z 是质子的 Zemach 半径. 第二项 $\Delta E_R^p = 5.8 \times 10^{-6} E_F$ (参考文献 [49] 及其引文) 包括 $(Z\alpha)(m/M)E_F$ 阶、 $(Z\alpha)^2(m/M)E_F$ 阶和 $\alpha(Z\alpha)(m/M)E_F$ 阶的核反冲辐射修正. 第三项 ΔE_{pol} 为质子的核极化修正, 目前有两组不同的计算结果: $1.88(64) \times 10^{-6} E_F$ ^[79] 和 $1.4(6) \times 10^{-6} E_F$ ^[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 $240 \times 10^{-6} E_F$ ^[83], 并且是核修正的主要来源. 同时, Zemach 修正的大小约为 $-100 \times 10^{-6} E_F$ ^[84].

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

$$\Delta E_{\text{hfs}}(\text{nucl}) = E_{\text{hfs}}(\text{exp}) - E_{\text{hfs}}(\text{QED}). \quad (49)$$

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):

$$\frac{\Delta E_{\text{hfs}}(\text{nucl})}{E_F} = \begin{cases} -32.616 \times 10^{-6}, & \text{H,} \\ 138.256 \times 10^{-6}, & \text{D.} \end{cases} \quad (50)$$

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):

$$H_F = \frac{4\pi}{3} \frac{m}{M_p I} \mu_M \delta(\mathbf{r}) (\mathbf{s}_e \cdot \mathbf{I}). \quad (51)$$

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:

$$V_{\text{ea}}^{\text{ss0}(4)} = \frac{4\pi}{3} \frac{m}{M_p I_a} \mu_a \delta(\mathbf{r}_a) (\mathbf{s}_e \cdot \mathbf{I}_a). \quad (52)$$

与 (12) 式和 (13) 式中的第 5 项相比, (52) 式仅省去了系数 $\mu_e/m = -(1 + \kappa_e)$. 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 $V_{\text{ea}}^{\text{ss0}(6)}$ 和 $\Delta E_{\text{sec-ea}}^{\text{ss0}(6)}$ 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:

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

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

$$V_{\text{ea}}^{(\text{ho})} = 0.767 \times 10^{-6} V_{\text{ea}}^{\text{ss0}(4)}, \quad (55)$$

$$V_{\text{ep}}^{(\text{nucl})} = -32.616 \times 10^{-6} V_{\text{ep}}^{\text{ss0}(4)}, \quad (56)$$

$$V_{\text{ed}}^{(\text{nucl})} = 138.256 \times 10^{-6} V_{\text{ed}}^{\text{ss0}(4)}. \quad (57)$$

(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 $(Z\alpha)^2(m/M)E_F$ ^[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_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:

$$\Delta b_F^{(\text{ho})} \approx 0.93 \times 10^{-6} V_{\text{ep}}^{\text{ss0}(4)}, \\ \Delta E_4^{(\text{ho})} \approx 0.93 \times 10^{-6} V_{\text{ep}}^{\text{ss0}(4)}, \\ \Delta E_5^{(\text{ho})} \approx 0.93 \times 10^{-6} V_{\text{ed}}^{\text{ss0}(4)}. \quad (58)$$

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:

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

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:

$$H_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0, \quad (59)$$

$$H_0 = \frac{p_e^2}{2m} + \frac{P_a^2}{2m_a} + \frac{P_b^2}{2m_b} + V, \quad (60)$$

$$V = \frac{z_e Z_a}{r_a} + \frac{z_e Z_b}{r_b} + \frac{Z_a Z_b}{R}, \quad (61)$$

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_1 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_1 , 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:

$$H_{\text{eff}} = b(\mathbf{I} \cdot \mathbf{s}_e) + cI^z s_e^z + d(\mathbf{L} \cdot \mathbf{s}_e) + f(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}), \quad (62)$$

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:

$$b = b_F - c/3, \quad c = d_1, \quad d = c_e, \quad f = c_1. \quad (63)$$

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_1 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 $\mathbf{s}_e$ 与原子核自旋 $\mathbf{I}$ 耦合, 得到总自旋 $\mathbf{F}$. 然后, 总自旋 $\mathbf{F}$ 再与轨道角动量 $\mathbf{L}$ 耦合, 最终形成总角动量 $\mathbf{J}$:

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2, \quad \mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{s}_e, \quad \mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{F}. \quad (64)$$

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:

$$H_{\text{hfs}} = c_e (\mathbf{L} \cdot \mathbf{s}_e) = \frac{c_e}{2} (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{s}_e^2). \quad (65)$$

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

$$E_{\text{hfs}}(F = 1/2, J = L - 1/2) = -\frac{L+1}{2} c_e,$$

$$E_{\text{hfs}}(F = 1/2, J = L + 1/2) = \frac{L}{2} c_e. \quad (66)$$

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:

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

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_F	c_e	c_1	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 $\alpha^2 \approx 5.3 \times 10^{-5}$, 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 $\alpha^2 \approx 5.3 \times 10^{-5}$, 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_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	$L - 3/2, L - 1/2, L + 1/2, L + 3/2$	

$$\begin{aligned}
 &|F = 3/2, J = L - 1/2\rangle, \\
 &|F = 1/2, J = L - 1/2\rangle, \\
 &|F = 3/2, J = L - 3/2\rangle.
 \end{aligned} \quad (68)$$

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 个超精细劈裂态. 通过角动量耦合理论计算等效哈密顿量 H_{eff} 的矩阵元, 得到 H_{eff} 在超精细劈裂态下的矩阵:

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

其中

$$\mathcal{A} = \frac{b_F}{2} + \frac{L}{2} [c_e + 2c_1 - (2L - 1)(2d_1 + d_2)], \quad (70)$$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{B} &= \frac{b_F}{2} + \frac{L - 3}{6} (c_e + 2c_1) + \frac{1}{2} (L + 3) \\
 &\times (2L - 1)(2d_1 + d_2), \quad (71)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{C} &= \frac{\sqrt{L(2L + 3)}}{3} (c_e - c_1) - \frac{1}{2} (2L - 1) \\
 &\times \sqrt{L(2L + 3)} (d_1 - d_2), \quad (72)
 \end{aligned}$$

$$\mathcal{D} = -b_F - \frac{L}{6} (c_e - 4c_1), \quad (73)$$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{E} &= \frac{b_F}{2} - \frac{L + 4}{6} (c_e + 2c_1) + \frac{1}{2} (L - 2) \\
 &\times (2L + 3)(2d_1 + d_2), \quad (74)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{F} &= \frac{\sqrt{(L + 1)(2L - 1)}}{3} (c_e - c_1) + \frac{1}{2} (2L + 3) \\
 &\times \sqrt{(2L - 1)(L + 1)} (d_1 - d_2), \quad (75)
 \end{aligned}$$

$$\mathcal{G} = -b_F + \frac{L + 1}{6} (c_e - c_1), \quad (76)$$

$$\mathcal{H} = \frac{b_F}{2} - \frac{L + 1}{2} [c_e + 2c_1 + (2L + 3)(2d_1 + d_2)]. \quad (77)$$

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 $\tilde{H}_{\text{hfs}}$ 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_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_F 的部分已经得到高精度验证, 但关于 c_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.

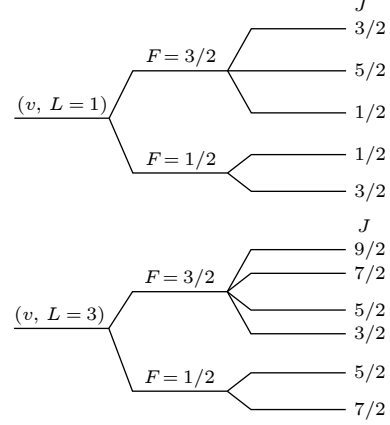


图 1 氢分子离子 H_2^+ 振转态 $(v, L = 1, 3)$ 的超精细劈裂示意图

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) 31984.9(1)	30280.74(11)	22643.89(8)	31628.10(11)	18270.85(6)
$E_2^{[47]}$		-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) 8611.17(5)	8136.859(17)	6027.925(13)	948.5421(20)	538.9991(12)
$E_7^{[50]}$		1321.7960(28) 1321.72(4)	1248.9624(27)	925.2072(20)	145.5969(3)	82.7250(2)
$E_8^{[47]}$		-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

$$\mathbf{F} = \mathbf{s}_e + \mathbf{I}_p, \quad \mathbf{S} = \mathbf{F} + \mathbf{I}_d, \quad \mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}. \quad (78)$$

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 ($v, L \geq 2$) 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 $L \geq 2$ 的情况少了 $J = L - 2$ 和 $J = L - 1$ 两个超精细劈裂态; $L \geq 2$

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 $\Delta J = 0, \pm 1$, 两个振转态间的跃迁光谱具有复杂的超精细结构. 以 $(v, L) = (0, 0) \rightarrow (0, 1)$ 为例, 该跃迁具有 32 个超精细劈裂^[23]. 表 8 列出了部分超精细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 $(0, 0) \rightarrow (1, 1)$ 超精细劈裂 $12 \rightarrow 16$ 间的跃迁频率和 $(0, 0) \rightarrow (0, 1)$ 超精细劈裂 $19 \rightarrow 21$ 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	$L - 2, L - 1, L, L + 1, L + 2$

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 $(v, L) \rightarrow (v', L')$ 光谱的第 i 个超精细劈裂峰, 参考实验文献 [23, 24, 64]. $\Delta_{ij} = f_{ij}^{\text{exp}} - f_{ij}^{\text{theor}}$ 是实验与理论之间的偏差, $\sigma_c = \{[u(f_{ij}^{\text{exp}})]^2 + [u(f_{ij}^{\text{theor}})]^2\}^{1/2}$ 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 $(v, L) \rightarrow (v', L')$, see Refs. [23, 24, 64]. $\Delta_{ij} = f_{ij}^{\text{exp}} - f_{ij}^{\text{theor}}$ is the deviation between experimental and theoretical frequencies, and $\sigma_c = \{[u(f_{ij}^{\text{exp}})]^2 + [u(f_{ij}^{\text{theor}})]^2\}^{1/2}$ is the standard deviation, with $u(f)$ being the relative uncertainty in f .

i	$FSJ \rightarrow F'S'J'$	j	$FSJ \rightarrow F'S'J'$	f_{ij}^{exp}	f_{ij}^{theor} [50]	Δ_{ij}	Δ_{ij}/σ_c
$(v = 0, L = 0) \rightarrow (v' = 0, L' = 1)$ f_{ij}^{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
$(v = 0, L = 0) \rightarrow (v' = 1, L' = 1)$ f_{ij}^{exp} 来自引文[64]							
12	122→121	16	122→123	41294.06(32)	41293.66(12)	0.40	1.2
$(v = 0, L = 30) \rightarrow (v' = 9, L' = 3)$ f_{ij}^{exp} 来自引文[24]							
$F = 0$	014→014	$F = 1$	125→125	178254.4(9)	178245.89(28)	8.5	9.0

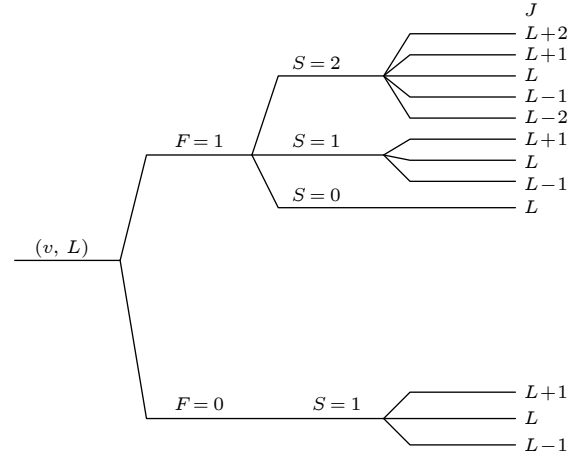


图 2 氢分子离子 HD⁺振转态 $(v, L \geq 2)$ 的超精细劈裂示意图

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

出, 纯转动跃迁 $(0,0) \rightarrow (0,1)$ (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 $(0,0) \rightarrow (0,1)$ 进行移动, 则会使振动跃迁 $(0,0) \rightarrow (1,1)$ 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 $m\alpha^7$ 阶非对数项近似所致. 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:

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

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

$$\mathcal{C}_i^{(1)}(v, L) = \frac{\langle vL \| \mathbf{T}_i^{(1)} \| vL \rangle}{\langle L \| \mathbf{L} \| L \rangle} = \frac{\langle vL \| \mathbf{T}_i^{(1)} \| vL \rangle}{\sqrt{L(L+1)(2L+1)}}, \quad (\text{A2})$$

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:

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

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

$$(\mathbf{L} \otimes \mathbf{L})^{(2)} \cdot (\mathbf{s}_e \otimes \mathbf{I})^{(2)} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \left[(\mathbf{L} \cdot \mathbf{s}_e) (\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}) + (\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}) (\mathbf{L} \cdot \mathbf{s}_e) - \frac{2}{3} L^2 (\mathbf{s}_e \cdot \mathbf{I}) \right], \quad (\text{A4})$$

可以得到相应的超精细劈裂系数:

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

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:

$$\begin{aligned} \Delta E_{ab} &= \langle vLSJM | (S_a^{k_a} \cdot O_a^{k_a}) Q(E_0 \\ &\quad - H_0)^{-1} Q (S_b^{k_b} \cdot O_b^{k_b}) | vLS'JM \rangle, \end{aligned} \quad (\text{A6})$$

其中 $O_a^{k_a}$ 等是作用到空间波函数的 k_a 阶不可约张量算符, $S_a^{k_a}$ 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 $\mathbf{S}$ 是总自旋算符, $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ 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):

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

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

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

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

$$\mathbf{T}_M^{(k)} = \left\{ Q_a^{k_a} \otimes Q(E_0 - H_0)^{-1} Q Q_b^{k_b} \right\}_M^{(k)}. \quad (\text{A9})$$

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

$$\begin{aligned} \Delta E_{ab}^{(k)} &= (-1)^{k_a + k_b + k} \left\langle v L S J M \left| \left(\mathbf{T}^{(k)} \cdot \mathbf{U}^{(k)} \right) \right| v L S' J M \right\rangle \\ &= (-1)^{k_1 + k_2 + k} \frac{\langle v L \| \mathbf{T}^{(k)} \| v L \rangle}{\langle L \| \mathbf{L}^{(k)} \| L \rangle} \\ & \quad \times \left\langle v L S J M \left| \left(\mathbf{L}^{(k)} \cdot \mathbf{U}^{(k)} \right) \right| v L S' J M \right\rangle, \end{aligned} \quad (\text{A10})$$

且 $\mathbf{L}^{(0)} = \mathbb{I}$, $\mathbf{L}^{(1)} = \mathbf{L}$, $\mathbf{L}^{(2)} = \{\mathbf{L} \otimes \mathbf{L}\}^{(2)}$, 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]:

$$\begin{aligned} & \langle v L S J M | (\mathbf{L}^{(k)} \cdot \mathbf{U}^{(k)}) | v L S' J M \rangle = \\ & (-1)^{L+S+J} \begin{Bmatrix} L & L & k \\ S' & S & J \end{Bmatrix} \langle L \| \mathbf{L}^{(k)} \| L \rangle \langle S \| \mathbf{U}^{(k)} \| S' \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A11})$$

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 $\mathbf{T}^{(k)}$, 其超精细劈裂系数为 (见下面 (A20) 式)

$$C_{ab}^{(k)} = (-1)^{k_a + k_b + k} = (-1)^{k_1 + k_2 + k} \frac{\langle v L \| \mathbf{T}^{(k)} \| v L \rangle}{\langle L \| \mathbf{L}^{(k)} \| L \rangle}. \quad (\text{A12})$$

A2.2 不可约自旋算符

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

$$\begin{aligned} \mathbf{U}^{(0)} &= \{\mathbf{s}_e \otimes \mathbf{s}_e\}_0^{(0)} = -\frac{1}{\sqrt{3}} \mathbf{s}_e \cdot \mathbf{s}_e = -\frac{\sqrt{3}}{4}, \\ \mathbf{U}^{(1)} &= \{\mathbf{s}_e \otimes \mathbf{s}_e\}_\mu^{(1)} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \mathbf{s}_e, \quad \mathbf{U}^{(2)} = 0. \end{aligned} \quad (\text{A13})$$

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

$$\mathbf{U}^{(0)} = \{\mathbf{s}_e \otimes \mathbf{I}_a\}_0^{(0)} = -\frac{1}{\sqrt{3}} (\mathbf{s}_e \cdot \mathbf{I}_a), \quad (\text{A14})$$

$$\mathbf{U}^{(1)} = \{\mathbf{s}_e \otimes \mathbf{I}_a\}_\mu^{(1)} = -\frac{i}{\sqrt{2}} [\mathbf{s}_e \times \mathbf{I}_a], \quad (\text{A15})$$

$$\mathbf{U}^{(1)} = \{\mathbf{s}_e \otimes \mathbf{I}_a\}_\mu^{(2)} = \sqrt{\frac{3}{2}} \left[\frac{1}{2} (\mathbf{s}_e^i \mathbf{I}_a^j + \mathbf{s}_e^j \mathbf{I}_a^i) - \frac{\delta^{ij}}{3} (\mathbf{s}_e \cdot \mathbf{I}_a) \right]_\mu^{(2)}. \quad (\text{A16})$$

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

$$\begin{aligned} \mathbf{U}^{(1)} &= \left\{ \mathbf{s}_e \otimes \{\mathbf{s}_e \otimes \mathbf{I}_a\}^{(2)} \right\}_\mu^{(1)} \\ &= \frac{\sqrt{5}}{3} \left\{ \{\mathbf{s}_e \otimes \mathbf{s}_e\}^{(0)} \otimes \mathbf{I}_a \right\}_\mu^{(1)} + \frac{\sqrt{5}}{3} \left\{ \{\mathbf{s}_e \otimes \mathbf{s}_e\}^{(1)} \otimes \mathbf{I}_a \right\}_\mu^{(1)} \\ &= -\frac{\sqrt{15}}{12} \mathbf{I}_a - i \frac{\sqrt{15}}{12} [\mathbf{s}_e \times \mathbf{I}_a], \end{aligned} \quad (\text{A17})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{U}^{(2)} &= \left\{ \mathbf{s}_e \otimes \{\mathbf{s}_e \otimes \mathbf{I}_a\}^{(2)} \right\}_\mu^{(2)} = \frac{\sqrt{5}}{3} \left\{ \{\mathbf{s}_e \otimes \mathbf{s}_e\}^{(1)} \otimes \mathbf{I}_a \right\}_\mu^{(2)} \\ &= -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \{\mathbf{s}_e \otimes \mathbf{I}_a\}_\mu^{(2)}, \end{aligned} \quad (\text{A18})$$

$$\mathbf{U}^{(3)} = 0. \quad (\text{A19})$$

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 $\mathbf{T}^{(k)}$, 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 $L' = L, L \pm 1$, 见 (A20) 式. 对于确定的 L' , 算符 $\mathbf{T}^{(k)}(L')$ 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:

$$\begin{aligned} \langle v L \| \mathbf{T}^{(k)}(L') \| v L \rangle &= (-1)^k \Pi_k \begin{Bmatrix} k_a & k_b & k \\ L & L & L' \end{Bmatrix} \\ & \times \sum_{n \neq 0} \frac{\langle v L \| \mathbf{O}_a^{k_a} \| v_n L' \rangle \langle v_n L' \| \mathbf{O}_b^{k_b} \| v L \rangle}{E_0 - E_n}. \end{aligned} \quad (\text{A20})$$

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

$$a_- = -\frac{1}{\Pi_L^2} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle v L \| \mathbf{O}_a^{k_a} \| v_n L - 1 \rangle \langle v_n L - 1 \| \mathbf{O}_b^{k_b} \| v L \rangle}{E_0 - E_n}, \quad (\text{A21})$$

$$a_0 = -\frac{1}{\Pi_L^2} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle v L \| \mathbf{O}_a^{k_a} \| v_n L \rangle \langle v_n L \| \mathbf{O}_b^{k_b} \| v L \rangle}{E_0 - E_n}, \quad (\text{A22})$$

$$a_+ = -\frac{1}{\Pi_L^2} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle v L \| \mathbf{O}_a^{k_a} \| v_n L + 1 \rangle \langle v_n L + 1 \| \mathbf{O}_b^{k_b} \| v L \rangle}{E_0 - E_n}, \quad (\text{A23})$$

则与 $\Delta E_{ab}^{(k)}$ 相对应的超精细劈裂系数为

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

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] Aznabayeve 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](https://doi.org/10.7498/aps.73.20241101)

CSTR: [32037.14.aps.73.20241101](https://cstr.cn/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

专题: 少电子原子分子精密谱

基于冷分子离子 HD^+ 振转光谱的精密测量*张乾煜¹⁾²⁾ 白文丽¹⁾²⁾ 敖致远¹⁾²⁾ 丁彦皓¹⁾²⁾彭文翠^{1)†} 何胜国^{1)‡} 童昕¹⁾³⁾

1) (中国科学院精密测量科学与技术创新研究院, 波谱与原子分子物理国家重点实验室, 武汉 430071)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

3) (武汉量子技术研究院, 武汉 430074)

(2024 年 7 月 31 日收到; 2024 年 9 月 18 日收到修改稿)

由一个质子、一个氘核和一个电子组成的氢分子离子“ HD^+ ”是最简单的异核双原子分子, 其有着丰富的、可精确计算和测量的振转跃迁谱线. 通过 HD^+ 振转光谱实验测量和理论计算的对比, 可实现物理常数的精确确定, 量子电动力学理论的检验, 并开启了超越标准模型新物理的探寻. 目前, HD^+ 的振转跃迁频率确定的相对精度已经进入了 10^{-12} 量级, 并由此获得了当前最高精度的质子电子质量比, 相对精度达到 20 ppt ($1 \text{ ppt} = 10^{-12}$). 本文全面介绍了目前 HD^+ 振转光谱的研究现状与理论背景, 阐述了基于 Be^+ 离子协同冷却 HD^+ 分子离子的高精度振转光谱测量方法, 包括 Be^+ 离子和 HD^+ 分子离子的产生与囚禁, HD^+ 外态冷却与内态制备, 双组分库仑晶体中 HD^+ 数目的确定, 以及 HD^+ 振转跃迁的探测. 最后, 文章展望了进一步提高频率测量精度的光谱前沿技术, 及同位素氢分子离子的振转光谱在未来研究中的发展前景.

关键词: 振转光谱, HD^+ 分子离子, 协同冷却

PACS: 33.20.Vq, 67.63.Cd, 37.10.Rs

DOI: 10.7498/aps.73.20241064

CSTR: 32037.14.aps.73.20241064

1 引言

HD^+ 分子离子作为最简单的异核双原子分子, 其振转能级态寿命在 10 ms 量级, 且其振转跃迁相比于同核双原子分子具有较大的电偶极跃迁概率, 在实验上能够获得高分辨率的精密光谱. HD^+ 分子离子是由一个电子和两个核子组成的三体系统, 其振转跃迁频率可以由库仑三体束缚态的量子电动力学理论 (QED) 精确计算. 因此, HD^+ 分子离子是一个理论与实验结合测量基本物理常数、检验 QED 理论进而寻找新物理的合适体系.

HD^+ 分子离子的振转态能量 E 与基本常数的关系可以表示为^[1]

$$E = R_\infty [E_{\text{nr}}(\mu_{\text{pe}}, \mu_{\text{de}}) + \alpha^2 F(\alpha) + E_{\text{nuc}}(r_p, r_d)], \quad (1)$$

其中, R_∞ , μ_{pe} , μ_{de} , α , r_p , r_d 分别是里德伯常数、质子电子质量比、氘核电子质量比、精细结构常数、质子电荷半径和氘核电荷半径; E_{nr} 为非相对论能量项, 是振转态能量 E 的主要贡献项; $\alpha^2 F(\alpha)$ 包含了相对论修正 (E_{rel})、辐射修正项 (E_{QED}) 和超精细结构相关的自旋能量项 (E_{spin}), 可以表示为精细结构常数 α 的级数展开; E_{nuc} 代表由于质子电荷半径 r_p 和氘核电荷半径 r_d 对振转态能量 E 进行的有限核尺寸影响的修正.

* 国家重点研发计划 (批准号: 2021YFA1402103) 和国家自然科学基金 (批准号: 12393825) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wencuiPeng@wipm.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: hesg@wipm.ac.cn

里德伯常数 R_∞ 、质子电子质量比 μ_{pe} 、氘核电子质量比 μ_{de} 、质子电荷半径 r_p 、氘核电荷半径 r_d 和精细结构常数 α 这 6 个基本物理常数与 HD⁺ 分子离子振转跃迁频率不确定度的相关性如表 1 所示, 目前质子电子质量比 μ_{pe} 对振转态能量影响最大. 因此, HD⁺ 分子离子振转跃迁实验测量结合理论计算可以高精度地确定质子电子质量比常数.

HD⁺ 分子离子振转能量的理论计算可以追溯到半个世纪前, 当时该计算采用绝热近似^[2]. 如今 HD⁺ 分子离子电子基态 1σ 的振转能量可以通过从头计算法 (*ab initio* calculation) 获得^[3]. HD⁺ 分子离子振转能量的精确计算可以分为 4 个部分: 1) 振转能量非相对论项 E_{nr} , 利用变分法^[4] 计算的振转能量非相对论项相对精度可以达到 10^{-15} ^[5], 电子基态的振转能量计算甚至可以达到 10^{-30} 的相对精度^[6]; 2) 相对论修正项 E_{rel} , 对 HD⁺ 分子离子中电子动能的相对论修正以精细结构常数 α 的偶次幂展开的, 当考虑到 α^4 项的相对论修正时, 对振转跃迁频率相对精度的影响小于 10^{-12} ^[7]; 3) 辐射修正项 E_{QED} , 该能量修正项来源于带有辐射场的电子, 可通过微扰理论非相对论 QED 的展开计算. 目前展开到 α^8 项, 获得对振转跃迁频率 10^{-12} 相对精度^[3]; 4) 自旋能量项 E_{spin} , 这个能量来源于核子、电子自旋携带的磁矩与电子运动、分子转动带来的磁场之间的相互作用. 计算的各个角动量耦合系数^[8] 的不

确定度在 0.1 kHz 量级^[9]. 国内 Zhong 等^[10–12] 对 HD⁺ 分子离子振转能量的相对论修正项^[10]、辐射修正项^[11] 和自旋能量项^[12] 的计算进行了研究. 表 2 列出了该研究小组计算的 HD⁺ 从振动基态到振动第 6 激发态 $(v, L):(0, 0) \rightarrow (6, 1)$ 的振转泛频跃迁频率, 其中 v 为振动量子数, L 为转动量子数.

在 HD⁺ 分子离子振转能量的理论研究获得了高精度计算结果的同时, HD⁺ 分子离子振转光谱实验也同样得到了精确的测量. HD⁺ 分子离子振转跃迁的实验测量自 1976 年 Wing 等^[13] 利用 HD⁺ 分子离子束实现首次探测以来, 过去的几十年间光谱精度在不断提高. 2007 年, Koelemeij 等^[14] 利用协同冷却技术制备 10 mK 温度的 HD⁺ 分子离子, 并对其振转跃迁 $(v, L):(0, 2) \rightarrow (4, 3)$ 进行测量. 这一方法大幅减小了多普勒展宽, 最终测得光谱精度为 2×10^{-9} , 结合实验测量与 QED 理论计算确定了质子电子质量比. 2012 年, Bressel 等^[15] 利用激光泵浦技术实现 HD⁺ 分子离子振转基态的态制备, 并对 $(v, L):(0, 0) \rightarrow (1, 1)$ 振转跃迁进行测量, 精度提高至 1.1×10^{-9} . 2018 年, Alighanbari 等^[16] 提出 HD⁺ 分子离子在离子阱中径向运动范围在 1 μ m 量级, 相对于长波长的振转激发光, 离子运动进入了 Lamb-Dicke 区域. 他们在 Lamb-Dicke 区域对频率为 1.3 THz 的转动跃迁 $(v, L):(0, 0) \rightarrow (0, 1)$ 进行测量, 测得的光谱精度为 3.8×10^{-10} .

表 1 基本物理常数对 HD⁺ 分子离子振转跃迁频率不确定度的影响^[1]

Table 1. Influences of fundamental physical constants on the uncertainty of the vibrational transition frequencies of HD⁺ molecular ions^[1].

	R_∞	μ_{pe}	μ_{de}	r_p	r_d	α
当前物理量的相对不确定度	1.9 ppt	60 ppt	35 ppt	0.002	350 ppm	0.15 ppb
频率值对物理量的敏感系数	~ 1	~ 0.1	~ 0.01	$\sim 10^{-9}$	$\sim 10^{-9}$	$\sim 10^{-6}$
物理量对频率相对不确定度影响	~ 1 ppt	~ 10 ppt	~ 1 ppt	~ 1 ppt	~ 0.1 ppt	~ 0.1 ppq

注: 表中 ppm(part per million), ppb(part per billion), ppt(part per trillion), ppq(part per quadrillion) 分别表示 10^{-6} , 10^{-9} , 10^{-12} , 10^{-15} .

表 2 QED 理论计算的 HD⁺ 振转跃迁 $(v, L):(0, 0) \rightarrow (6, 1)$ 各项贡献

Table 2. Contribution of QED theory calculation of HD⁺ rovibrational transition $(v, L):(0, 0) \rightarrow (6, 1)$.

	频率/MHz	贡献项
v_{nr}	303393178.0114(8)	三体非相对论薛定谔方程能量
v_{nuc}	-0.096(1)	有限核效应
$v_{\alpha 2}$	4571.102 59(3)	Breit-Pauli 近似中的相对论修正
$v_{\alpha 3}$	-1 234.8136(3)	辐射修正领头项
$v_{\alpha 4}$	-8.9607(3)	1圈、2圈辐射修正; 高阶的相对论修正
$v_{\alpha 5}$	0.537(1)	3圈的辐射修正; Wichmann-Kroll 贡献项
$v_{\alpha 6}$	0.003(5)	高阶的辐射修正
v_{tot}	303303396505.784(5)	

2020 年, Alighanbari 等^[17]通过重新优化实验条件, 再次对 $(v, L) : (0, 0) \rightarrow (0, 1)$ 转动跃迁进行测量, 光谱精度提高至 1.3×10^{-11} . 2021 年, Kortunov 等^[18]对 HD^+ 的振转跃迁 $(v, L) : (0, 0) \rightarrow (1, 1)$ 在 Lamb-Dicke 区域内实现了超高精度测量, 光谱精度达 3.3×10^{-12} . 2023 年, Alighanbari 等^[19]将 HD^+ 分子离子在离子阱中的径向温度降低至 1 mK, 使 $1.15 \mu\text{m}$ 波长附近的振转共振跃迁光谱进入 Lamb-Dicke 区域, 获得了目前最高的相对精度 2.3×10^{-12} . 另外, Koelemeij 小组在 2016 年实现了对 HD^+ 的泛频跃迁 $(v, L) : (0, 2) \rightarrow (8, 3)$ 的测量, 光谱精度为 1.1×10^{-9} . Koelemeij 等^[20]还提出 HD^+ 分子离子振转光谱的测量可以搜寻重子与重子间的第五种力. 2020 年, Patra 等^[21]利用近共振双光子消多普勒的方法在 Lamb-Dicke 区域通过对振转跃迁 $(v, L) : (0, 3) \rightarrow (9, 3)$ 进行测量, 光谱精度达 2.9×10^{-12} .

HD^+ 分子离子振转光谱对质子电子质量比常数的确定扮演着重要的角色. 如图 1 所示, 目前最高精度的质子电子质量比常数由 2023 年 Alighanbari 等^[19]测量的 HD^+ 分子离子振转光谱确定为 $1836.152673449(37)$, 其相对精度达到 20 ppt. 早期的质子电子质量比常数主要由马克斯普朗克核物理研究所 (Max-Planck-Institut für Kernphysik, MPIK) 的在彭宁阱 (Penning trap) 中测量自由质子和自由电子回旋频率的高精度实验^[22]确定, 这种依赖单一体系单一实验方法的测量一旦出现偏差^[22,23] (图 1 紫色线段), 就会对质子电子质量比常数的数值确定造成严重影响, 使收录该测量值而建立的 CODATA(committee on data) 数据出现不自洽的情况 (图 1 橘色线段). 而目前的 HD^+ 分子离子振转光谱获得的质子电子质量比结果都是自洽的. 因此, HD^+ 分子离子振转跃迁的精密光谱既能获得质子电子质量比常数, 又可对该常数的其他实验测量方法、理论计算进行检验. 例如, HD^+ 分子离子振转光谱与自由质子和自由电子回旋频率的相互比对检验了束缚态 QED 理论与自由粒子经典动力学的适用性. HD^+ 分子离子振转光谱与反质子氦光谱^[24]的相互验证检验了 CPT(charge conjugation, parity and time reversal) 对称性.

HD^+ 分子离子振转光谱理论与实验的比对还可以用来搜寻第五种力. 在量子场论中, 每一个基本相互作用力都由规范玻色子传导, 任何力都可以唯象的参数化为 Yukawa 势的形式^[25], 因此第五

种力可以表示为

$$V_5(r) = \hbar c \alpha_5 N_1 N_2 \frac{\exp(-r/\lambda)}{r}, \quad (2)$$

其中, α_5 , λ 分别为质量为 m_5 ($m_5 = \hbar/(\lambda c)$) 的规范玻色子传导作用力的作用强度和有效距离, $\hbar$ 和 c 分别代表约化普朗克常量和真空光速, N_1 和 N_2 分别代表作用的两种粒子的核子数, r 代表两种粒子的距离. 任何一个关于第五种力的搜寻实验都会在给定的假定范围 λ 限制相互作用强度 α_5 . 通过改变作用的两种粒子的核子数 N_1 和 N_2 (即使使用不同的测量体系), 改变两种粒子的距离 (即测量不同的振转跃迁谱线) 就可以改变第五种力的限制曲线, 从而在不同的范围搜索可能的第五种力. 对于 HD^+ 分子离子的振转跃迁, 由于不同振转态的平均核间距不同, 初末振转态感受到不同的第五种力会造成振转跃迁频率的频移. 目前的 HD^+ 分子离子的振转跃迁实验没有观测到第五种力造成的频移, 因此这些实验确定了与之对应的第五种力的上限. 如图 2 所示, H_2 分子、 HD^+ 分子离子、反质子氦 3 种粒子的不同跃迁将可能的强子与强子相互作用的第五种力限制在空白区域 (置信区间为 90%)^[26].

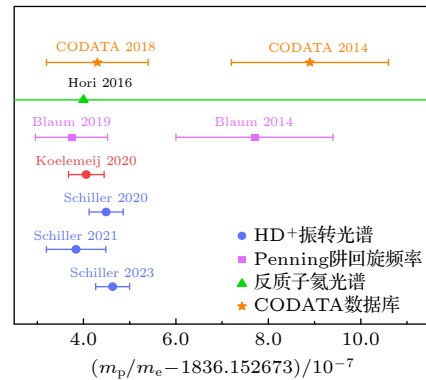


图 1 质子电子质量比常数测量

Fig. 1. The measurements of proton-electron mass ratio.

HD^+ 分子离子振转光谱的理论计算由于涉及多个基本常数, 在理论与实验对比确定基本常数时受到一定的限制. 尤其是随着质子电子质量比常数测量精度的逐渐提高, 其他常数例如质子、氦核的电荷半径对理论计算的影响逐渐显现出来. 因此, 结合 HD^+ 分子离子的多条振转跃迁光谱来抑制甚至消除部分常数的影响^[19], 是对质子电子质量比常数测量、QED 理论检验以及新物理探测的巧妙且必要手段.

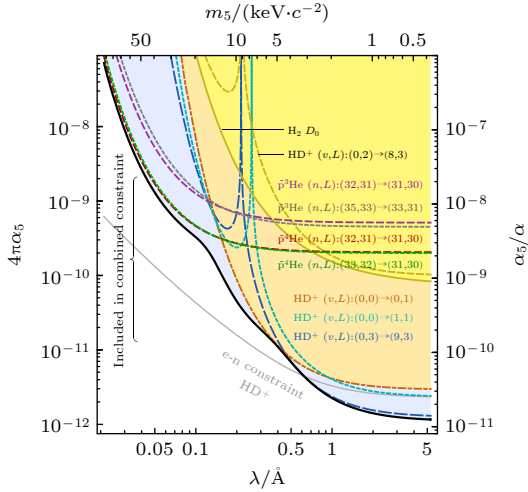


图2 H_2 分子、 HD^+ 分子离子、反质子氦光谱实验确定强子与强子相互作用的第五种力的上限^[26]

Fig. 2. Spectroscopic measurement of H_2 molecule, HD^+ molecular ion, and antiprotonic helium constrains on the fifth force of hadron-hadron interaction^[26].

本文将逐一介绍 HD^+ 分子离子振转光谱实验中使用的一系列技术方法, 第2节介绍 Be^+ 离子、 HD^+ 分子离子的产生和囚禁; 第3节介绍利用激光冷却的 Be^+ 离子协同冷却 HD^+ 分子离子从而实现 HD^+ 外态的控制; 第4节介绍 HD^+ 分子离子内态的制备; 第5节介绍评估离子阱中协同冷却的 HD^+ 分子离子数目的方法; 第6节介绍 HD^+ 分子离子振转跃迁的探测方法; 第7节展望了 HD^+ 分子离子振转光谱未来的研究前景。

2 离子的产生与囚禁

气态带电离子的产生方法通常有3种, 分别为电子枪轰击^[14,27]、激光溅射^[28,29]和光电离^[30,31]。电子枪轰击简单高效, 由于较易产生高能电子, 因此广泛用于高价态离子的制备。但在电离能较高的离子实验中, 电子枪发射的高能电子同样会电离真空背景残余气体如 H_2 , N_2 , H_2O , 导致制备的离子不纯。另外, 电子枪的发散角较大, 因此电子会附着在离子阱上, 影响离子囚禁势阱。激光溅射的离子通常从离子阱径向进入离子阱中心, 通过伴随着的电子暂时性的消除势阱, 离子能够顺利进入离子阱中心并被囚禁^[32]。然而, 溅射的电子和离子附着在离子阱上同样也会影响离子囚禁势阱。光电离离子制备法因激光的准直性可以将电离区限制在离子阱中心附近, 因而光电离不会影响离子阱电势,

且采用对中性原子具有选择性的共振电离可以清晰地有效地产生目标离子。

在 HD^+ 分子离子振转光谱实验中, 冷却剂离子 Be^+ 和 HD^+ 分子离子的产生需要的电离能量分别为 9.3 eV 和 15.4 eV, 因此在实验中需要合适的电离技术。产生 Be^+ 离子所需的中性 Be 原子可以通过原子炉加热 Be 金属形成饱和蒸气^[33], 或者激光溅射 Be 金属靶^[34] 产生。产生 HD^+ 分子离子所需的中性 HD 分子可以通过超声分子束^[35] 或微漏阀引入^[36]。

产生的离子被囚禁在分段线形四极杆阱 (亦称 Paul 阱) 中以进行下一步的光谱探测。分段线形四极杆阱通过在径向上的对向极杆施加频率为 Ω 的射频电压 $U_{\text{ac}}\cos(\Omega t)$, 在轴向帽端处施加直流电压 U_{end} , 实现离子囚禁。离子阱在径向方向的囚禁电势 ϕ_r 及轴向方向的囚禁电势 ϕ_z 分别为

$$\begin{aligned}\phi_r(x, y) &= \frac{U_{\text{ac}}\cos(\Omega t)}{r_0^2} (x^2 - y^2), \\ \phi_z(x, y, z) &= \frac{U_{\text{end}}}{2z_0^2} (2z^2 - x^2 - y^2),\end{aligned}\quad (3)$$

其中 r_0 为径向离子阱中心距射频极杆的距离, z_0 为轴向离子阱中心距帽端的距离。在该电势下离子的运动可以由 Mathieu 方程的近似解描述^[37]:

$$\begin{aligned}u_i(t) &= u_{i0}\cos(\omega_i t) + u_{i0}\frac{q_i}{2}\cos(\omega_i t)\cos(\Omega t), \\ i &= x, y, z,\end{aligned}\quad (4)$$

式中, 第1项表征离子的宏运动, 第2项表征离子的微运动。 u_{i0} 为宏运动幅度, 宏运动频率为 $\omega_i = \frac{1}{2}\Omega\sqrt{\frac{1}{2}q_i^2 + a_i}$, 其中 α_i , q_i 为 Mathieu 方程的参数:

$$\begin{aligned}a_x &= a_y = -\frac{1}{2}a_z = -\frac{4QU_{\text{end}}}{Mz_0^2\Omega^2}, \\ q_x &= -q_y = -\frac{4QU_{\text{ac}}}{Mr_0^2\Omega^2}, \quad q_z = 0,\end{aligned}\quad (5)$$

其中, Q , M 为囚禁离子的电荷和质量。

下面将从电离的3种方法起详细介绍离子的电离与囚禁技术及其在 HD^+ 分子离子振转光谱实验的应用。

2.1 电子枪轰击

电子枪轰击是利用电流产生高能量高密度的电子束碰撞中性粒子, 剥离中性粒子外层电子从而形成带正电荷的离子的技术。电子枪内部的阴极

(可以是热阴极或场发射阴极) 在加热或电场作用下释放电子. 释放的电子在阳极和阴极之间的高压电场作用下加速, 通过聚焦极的作用, 电子束被聚焦成细小且能量集中的束流, 以实现精确的控制和应用. 电子枪可以通过调节阴极、阳极的电压来控制输出的电子能量, 因此, 电子枪轰击的电离范围可以覆盖多种原子和分子.

Be^+ 离子 [20,38,39] 和 HD^+ 分子离子 [20,38] 均可以利用电子枪轰击产生. 虽然电子枪轰击的方式可以突破原子第一电离能的能量限制, 实现单电子的剥离, 然而此方式在产生一价离子的同时也可能会产生二价甚至更高价的离子, 也可能会电离真空中的残余杂质. 因此, 实验中需要对电离参数进行严格控制来减少杂质离子的产生. 另一方面, 尽管电子束进行了聚焦, 电子枪仍然会对实验系统产生电子污染, 残余电子会附着在离子阱上造成干扰势场, 使得囚禁势场不稳定, 对囚禁离子造成加热作用. 通常, 这种电子污染可通过紫外光照射予以去除 [40].

2.2 激光溅射

激光溅射利用高功率激光束照射固体靶材表面, 使其迅速加热并发生相变, 进而产生等离子体, 控制溅射激光的波长和功率, 可以控制溅射的产物为中性、单价甚至高价. Be^+ 离子可以利用激光溅射产生并被离子阱囚禁 [41,42]. 激光溅射产生单价的离子其纯度主要取决于靶材, 相较于电子枪轰击更清洁, 且其对激光波长范围的要求相较于光电离更宽泛.

为不影响离子阱电势, 激光溅射的靶材一般放置在离子阱外. 因此激光溅射产生的离子必须从离子阱外部进入离子阱中心. 然而能被离子阱囚禁的离子势必不能越过离子阱势垒, 因此通常需要对离子阱电势在时序上有所控制才能载入离子. 激光溅射离子通常有从离子阱轴向、径向溅射并载入两种方式进入离子阱, 都需要控制相应的囚禁电势.

离子阱中轴向电场为静电场, 其更便于控制. 且当离子阱中心距帽端的距离较远时, 轴向溅射可以囚禁动能分布更宽的离子 [43,44]. 分段线形离子阱中径向电场为射频电场, 特别对于囚禁 Be^+ 离子、 HD^+ 分子离子质荷比较小的离子, 需要 10 MHz 左右的囚禁电场交变频率. 溅射离子的飞行速度一般在 $1 \text{ mm}/\mu\text{s}$ 量级, 对于施加 10 MHz 射频电场的离子阱在 $1 \mu\text{s}$ 量级的开启关断囚禁场是可行的 [43].

对于不需要精确控制离子装载数目的实验, 激光溅射离子进入离子阱更常见的方法是利用溅射出离子和电子中和离子阱极杆上的射频电压, 在 $1 \mu\text{s}$ 量级迅速降低囚禁势垒, 载入离子后离子阱射频电压又在 $1 \mu\text{s}$ 量级快速的恢复 (如图 3 所示), 从而实现离子的囚禁.

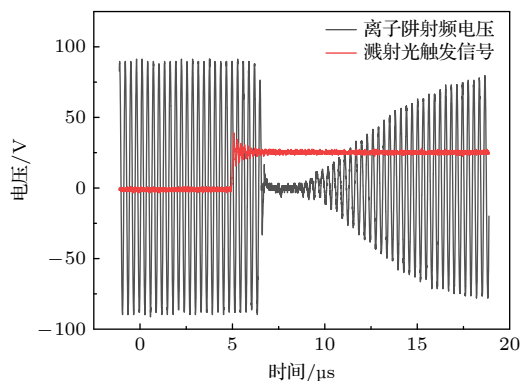


图 3 激光溅射影响下的离子阱电压变化

Fig. 3. The change of voltage on the ion trap under the influence of laser ablation.

2.3 光电离

根据所需光子数, 光电离分为单光子电离和多光子电离. 单光子电离, 需要较短波长的激光且会引入大量的杂质离子. 而多光子电离, 特别是多光子共振电离需要的激光波长更长, 且会选择性的电离中性原子或分子. 然而, 相较于单光子电离, 多光子电离通常需要更高的激光功率. 对于电离能较高的 Be^+ 离子、 HD^+ 分子离子通常使用多光子电离产生.

无论是单光子电离还是多光子电离, 粒子的电离概率不仅与电离光的光强有关, 还与粒子对光子的吸收截面相关. 例如 Mg 原子双光子、三光子散射截面分别为: $\sigma^{(2)} \approx 10^{-43} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$, $\sigma^{(3)} \approx 10^{-75} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2$ [45], 而 Be 原子双光子、三光子散射截面分别为: $\sigma^{(2)} \approx 10^{-45} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$, $\sigma^{(3)} \approx 10^{-77} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2$ [46]. 除此之外, 电离概率也会随着光子频率的变化而变化, 表现出共振特性. 这一共振特性主要因为在光电离过程中, 粒子对光子的吸收截面与原子的内部能级结构密切相关, 导致当电离激光频率与粒子内部能级发生共振时, 粒子的电离表现为共振电离过程, 反之, 粒子的电离则表现为非共振电离过程.

目前实验上有 3 种方式光电离产生 Be^+ : 双光子非共振电离 [47]、[1+1] 双光子共振电离 [47]、[2+1]

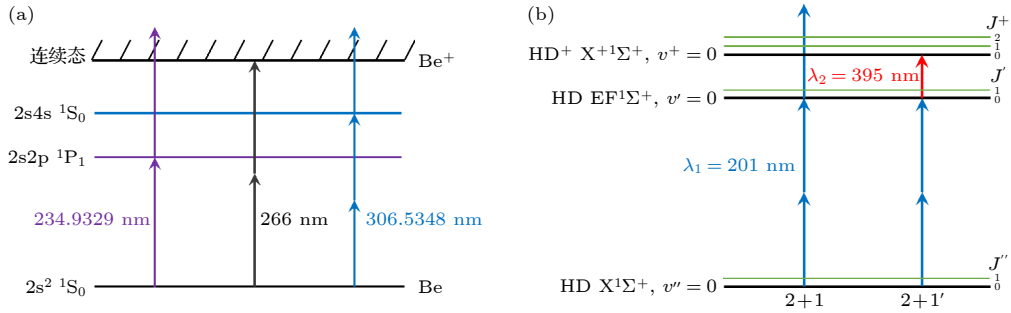


图 4 Be 原子和 HD 分子光电离的相关能级 (a) Be 原子光电离的相关能级, 黑色箭头表示双光子非共振电离, 紫色箭头表示 [1+1] 双光子共振电离, 蓝色箭头表示 [2+1] 三光子共振电离; (b) HD 分子光电离的相关能级, 3 个蓝色箭头组合表示 [2+1] 三光子共振电离, 两个蓝色箭头和一个红色箭头组合表示 [2+1'] 三光子共振电离

Fig. 4. The related levels of Be atom and HD molecule photoionization: (a) The relevant energy levels for photoionization of the Be atom, black arrows indicate two-photon non-resonant ionization, purple arrows indicate [1+1] two-photon resonant ionization, and blue arrows indicate [2+1] three-photon resonant ionization; (b) the relevant energy levels for photoionization of the HD molecule, three blue arrows represent [2+1] three-photon resonant ionization, and combination of two blue arrows and a red arrow represent [2+1'] three-photon resonant ionization.

三光子共振电离^[33], 其所需电离激光波长及相关能级如图 4(a) 所示. 双光子共振光电离的电离散射截面相较于双光子非共振光电离高出 3—4 个数量级^[46]. 尽管实验上电离光光强和原子密度都有所区别, [1+1] 双光子共振电离实验和 [2+1] 三光子共振电离实验都实现了 10 s^{-1} 的电离速率^[33,47].

具有较高电离能的 HD 分子只能采取多光子电离的方法, 实验上使用了 [2+1] 和 [2+1'] 多光子共振增强电离的方法制备 HD^+ 分子离子^[35,48], 所需电离激光波长及 HD 分子的相关能级如图 4(b) 所示. HD 分子电子基态 X 态到中间态 EF 态的双光子跃迁的散射截面 $2 \times 10^{-36} \text{ cm}^4$ ^[49,50], 使用合适的电离光光强, HD 分子的电离速率可达 4 s^{-1} ^[35].

3 HD^+ 分子离子的外态控制

在离子阱中制备了 Be^+ 离子、 HD^+ 分子离子之后, 需要对其进行外态的控制, 以获得稳定的、窄线宽的光谱信号. 对于缺乏闭合跃迁循环无法直接激光冷却的离子, 通常有 3 种方式降低离子的温度, 实现对其外态的控制, 分别是缓冲气体冷却^[51]、阻性冷却^[52] 和离子协同冷却^[53,54]. 缓冲气体冷却是通过冷原子与囚禁离子之间的碰撞作用降低离子的温度, 使用混合阱同时囚禁离子和激光冷却的冷原子甚至能将离子的温度降低至 mK 以下^[51]. 混合阱中尽管离子可以被冷却至很低的温度, 由于会引入额外的外场, 目前主要用于研究粒子间的相互作用^[55]. 阻性冷却是通过离子产生的诱导电流加载在外部阻抗上实现离子热量的耗散. 该方法受限于微弱的

诱导电流和外部电路, 温度很难冷却到 K 以下^[52]. 离子协同冷却是通过同时囚禁可以直接激光冷却的离子和被冷却离子, 使其相互作用实现共同冷却, 协同冷却的温度受限于冷却剂离子的冷却极限和两种离子之间的相互作用强度, 在没有亚多普勒冷却手段的情况下可以冷却至 1 mK 量级. 离子协同冷却的方法引入了冷却激光, 为离子阱中的离子晶体提供了可以荧光探测的途径, 因此广泛应用于离子的精密光谱探测中. HD^+ 分子离子的振转光谱实验也利用协同冷却技术实现其外态控制.

在离子阱囚禁的库仑晶体中, 质荷比越大的离子, 受到的径向囚禁力越小, 质荷比越小的离子, 受到的径向囚禁力则越大. 这一特性导致在多组份的库仑晶体中, 质荷比不同的离子会在径向分布中产生分离, 如图 5 所示.

相同电荷下, 质量较小的离子分布在库仑晶体的内壳层, 质量较大的离子则分布在晶体壳层的外壳层, 离子的质量越接近, 不同种类的离子间的距离就越近, 相互作用就越强, 协同冷却的效果也越好. 因此, HD^+ 分子离子的振转光谱实验使用质量最接近的可激光冷却的 Be^+ 离子作为冷却剂离子. Be^+ 离子的激光冷却方案如图 6 所示.

当在离子阱中同时囚禁 Be^+ 离子与 HD^+ 离子时, 被激光冷却的 Be^+ 离子会对 HD^+ 进行协同冷却, 使 HD^+ 分子离子温度达到 10 mK^[56]. 获得稳定的 HD^+ 分子离子温度需要 Be^+ 离子冷却激光的频率较稳定, 因此需要对 313 nm 的激光器进行频率锁定.

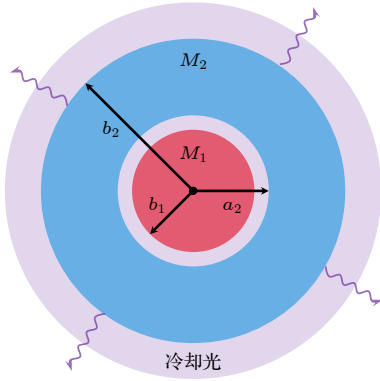


图 5 双组分库仑晶体径向分离示意图, 该图视角为径向截面图, 其中 M_1 为内层被协同冷却离子的质量, M_2 为外层冷却剂离子的质量, b_2 和 a_2 分别为质量为 M_2 离子壳层的外径和内径, b_1 为内层离子的外径

Fig. 5. The schematic diagram of a bi-component Coulomb crystal in the view of a radial cross-section, where M_1 is the mass of the sympathetically cooled ions in the inner shell, M_2 is the mass of the laser-cooled ions in the outer shell, b_2 and a_2 are the radius of the outer and inner surface of the ions with the mass of M_2 , respectively, b_1 is the radius of the outer surface of the ions with the mass of M_1 .

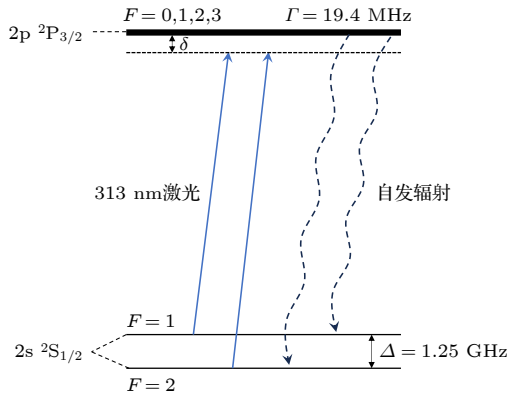


图 6 Be^+ 离子激光冷却相关能级

Fig. 6. Related energy levels of Be^+ laser cooling.

Be^+ 离子的冷却激光及探测光所需波长在 313 nm, 由于缺乏直接辐射 313 nm 的激光二极管, 313 nm 紫外 (ultraviolet, UV) 激光通常通过非线性光学频率混合产生, 如二倍频 (second harmonic generation, SHG)^[57–59]、三倍频 (third harmonic generation, THG)^[39]、四倍频 (fourth harmonic generation, FHG)^[40]、五倍频^[60] 以及二倍频之后的合频^[61–63] 产生. 由于 313 nm 这类紫外波段可用作绝对频率参考的原子谱线较少, 且紫外反射效率相对可见光较低, 会造成谐振腔中的高吸收损耗. 因此, 紫外波段的激光器的频率稳定一般建立在对其激光器的种子光或前级倍频光的频率稳定基础上, 从而使相应的 UV 激光输出的频率不稳定度控制到 1 MHz—1 mHz 的量级^[64–66]. 由于不同实验中 313 nm 激光产生的方式及频率稳定参考源的不同, 313 nm 激光频率稳定的方法不尽相同. 本文以四倍频产生的 313 nm 激光与超低膨胀 (ultra-low expansion, ULE) 腔频率锁定的 PDH(Pound–Drever–Hall) 方法^[67] 稳频为例^[68], 介绍 313 nm 激光作为 Be^+ 离子冷却光的频率稳定方法.

如图 7 所示, 从激光器第 1 个 SHG 产生的 626 nm 的激光被分成两部分. 主要部分被送往下一个 SHG 产生 313 nm 激光, 其余部分用于 ULE 腔频率稳定和光梳频率测量. 在频率稳定之前, 626 nm 激光两次通过声光调制器 (acousto-optic modulator, AOM), 其目的是使用于 Be^+ 激光冷却的激光频率与腔谐振频率相匹配, 并在不改变光路的情况下调整 AOM 的频率, 使用于光谱测量的激光频率稳定且不发生漂移. 在 PDH 稳频模块中,

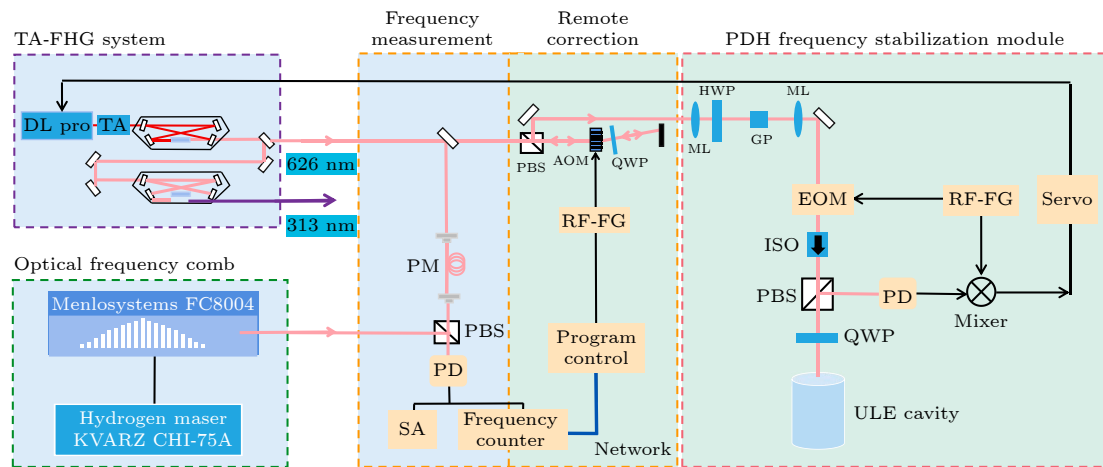


图 7 313 nm 激光器稳频实验装置示意图^[68]

Fig. 7. Schematic of the experimental setup for frequency stabilization of the 313 nm laser^[68].

使用了一对透镜来调整激光的位置和束腰,以匹配 ULE 腔的模式. 半波片和格兰棱镜将 626 nm 光的线偏振方向与电光调制器 (electro-optic modulator, EOM) 晶体的光轴之一对准. 光学隔离器 (optical isolator, ISO) 减少从 ULE 腔返回到 EOM 的反射光,从而减少由 EOM 引起的残余幅度调制. 由平面镜和凹面镜组成的 ULE 腔长度为 10 cm,在 626 nm 处的细度为 50000. 用偏振分束器和 1/4 波片提取腔中的反射光,然后用光电探测器 (photodetector, PD) 进行探测. 在检测到的信号与参考信号混合之后,产生的误差信号通过伺服器锁定激光器频率,该伺服器将反馈信号输出给种子激光器的二极管电流和压电传感器. 通过稳定 1252 nm 种子激光器的频率,实现了激光器 SHG 和 FHG 级输出的频率稳定性.

将 313 nm 激光频率稳定后,囚禁在离子阱中的 Be^+ 可以获得稳定的温度和荧光信号. 如图 8 所示,锁定在 ULE 腔上的 313 nm 激光,其照亮的 Be^+ 在 100 s 量级拥有稳定的温度和荧光探测信号.

4 HD^+ 分子离子的内态控制

为了获得高信噪比的 HD^+ 分子离子光谱, HD^+ 分子离子除了需要稳定的外态,还需要对 HD^+ 分子离子的内态进行控制. 目前有 4 种方法控制离子阱中冷分子离子的内部振转态: 1) 将分子离子放置在低温环境中 [69], 通过液氮可以将离子的环境温度降至 4 K 左右,在热平衡下,分子离子的振转基态布居数会得到提高 [70]. 这种方法需要复杂的

制冷系统,且可能会带来机械振动导致的额外噪声 [71]; 2) 将分子离子放置在 MOT (magneto-optical trap) 与离子阱组合而成的混合阱中 [72], 混合阱中温度在 1 mK 量级的中性冷原子与分子离子的非弹性碰撞会改变分子离子的振转态,从而显著提高分子离子的振转基态布居数 [73],但同时囚禁离子和中性原子的复合阱会引入额外的磁场和光场 [55],这也增加了系统的复杂性. 同时离子和中性原子之间的反应碰撞也可能减弱系统的稳定性; 3) 利用阈值光电离制备振转基态的分子离子 [74,75],这种方法用于极性分子离子时,需要考虑黑体辐射对振转态分布的影响 [48]; 4) 光泵浦的方法 [76],通过泵浦光将分布在其他态的离子抽运到振转基态,该方法需要使用复杂的激光系统,且相对于前 3 种可以制备 90% 以上基态布居的方法,该方法的态制备效率受限于跃迁强度 [77].

在 300 K 的热平衡状态下, HD^+ 分子离子几乎全部布居在 $1\text{ s}\sigma$ 电子态振动量子数 $v = 0$ 的振动基态,但在转动量子数 $L = 0-5$ 的各转动态上的布居分别为 10%, 25%, 27%, 20%, 11%, 4%. 目前,除了以 $(v = 0, L = 2)$ 为初始下态的 HD^+ 分子离子振转光谱测量 [14,20,21], 其余以振转基态 $(v = 0, L = 0)$ 为初始下态的 HD^+ 分子离子振转光谱测量均进行了内态制备以提高光谱信噪比.

光泵浦的方法可以有效提高 HD^+ 分子离子振转基态的布居 [77]. 利用 2713 nm 和 5484 nm 的激光将 HD^+ 的 $(v = 0, L = 1)$ 态、 $(v = 0, L = 2)$ 态分别泵浦到 $(v = 2, L = 0)$ 态和 $(v = 1, L = 1)$ 态,这两个泵浦的上态又会自发辐射回 $(v = 0, L = 0)$

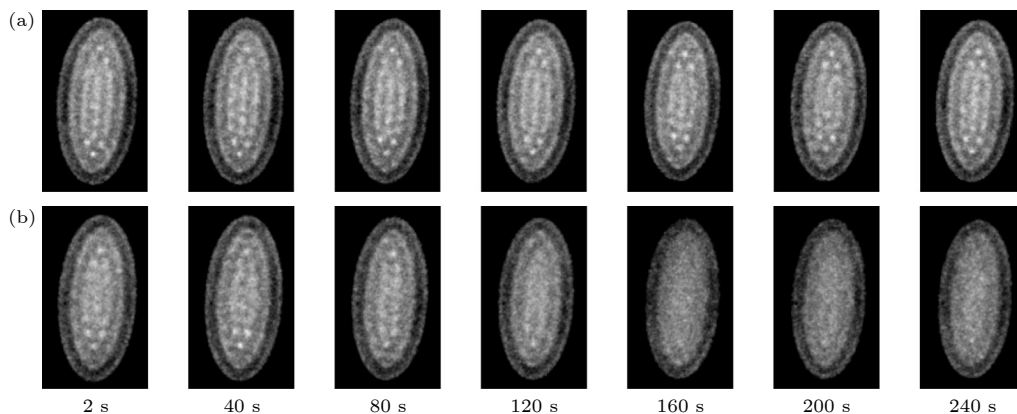


图 8 将冷却激光的锁定在 ULE 腔 (a) 和波长计 (b) 上的 Be^+ 库仑晶体的图像 [68], 图像时间点是在激光频率锁定后的 2, 40, 80, 120, 160, 200, 240 s

Fig. 8. The images of Be^+ Coulomb crystals with cooling laser locked to ULE cavity (a) or wavelength meter (b) [68], the image time points are at 2, 40, 80, 120, 160, 200, 240 s after the laser frequency is locked.

和 $(v=0, L=2)$ 态, 通过多次泵浦将 $(v=0, L=1)$ 态、 $(v=0, L=2)$ 态的离子制备到振转基态上, 其他高转动态上的 HD^+ 通过黑体辐射耦合跃迁到 $(v=0, L=1)$ 态、 $(v=0, L=2)$ 态参与光泵浦过程, 最终实现振转基态 $(v=0, L=0)$ 的态制备. 如图 9 所示, HD^+ 振转基态的布居通过光泵浦的方法提高到 78(4)%. 使用了态制备后的 $(v, L): (0, 0) \rightarrow (1, 1)$ 跃迁测量^[15] 的相对精度比没有进行态制备的 $(v, L): (0, 2) \rightarrow (4, 3)$ 跃迁测量^[14] 的相对精度高出 1 倍.

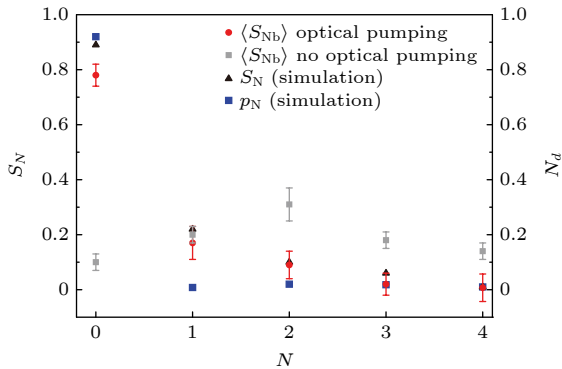


图 9 利用光泵浦方法后 HD^+ 振动基态的转动态分布^[77], 红色、黑色、蓝色的数据点分别为为使用光泵浦方法后的实验采集的信号、模拟的信号、模拟的态布居数, 灰色数据点为没有使用光泵浦方法实验采集的信号

Fig. 9. Rotational-state distribution of the vibrational ground state after applying the optical pumping scheme^[77], the red, black, and blue data points represent the experimental collected signals, simulated signals, and simulated population after using the optical pumping method, respectively, the gray data points represent the experimental collected signals without using the optical pumping method.

利用阈值光电离方法可以高效地制备处于振转基态的 HD^+ 分子离子. 如图 4(b) 所示, 在 $[2+1']$ 双色共振增强多光子电离产生 HD^+ 分子离子的过程中, 控制 395 nm 电离激光的频率略微超过 HD^+ 分子离子转动基态的电离阈值, 可以使在光电离过程中只产生振转基态 $(v=0, L=0)$ 的 HD^+ 分子离子. 如图 10 所示, 在共振增强多光子电离过程中, 需要精确控制 201 nm 共振激发激光的能量, 抑制不具有转动态选择性电离的 $[2+1]$ 单色光电离过程, 同时确保获得足够的 HD^+ 电离速率.

本文作者所在的研究小组利用 $[2+1]$ 共振增强多光子阈值光电离的方法, 产生振转基态 $(v=0, L=0)$ HD^+ 分子离子的效率达到 0.93(12). 由于 300 K 温度黑体辐射的影响, 经过 5 s 离子装载

时间后, 振转基态 $(v=0, L=0)$ 的 HD^+ 分子离子仍然占总数的 0.77(8)^[48]. 这是目前国际上报道的 HD^+ 分子离子内态初始制备效率最高的实验结果.

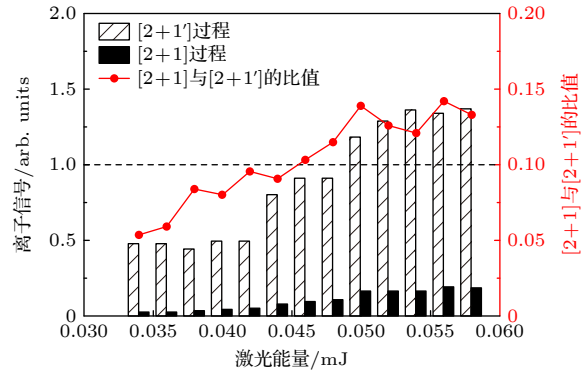


图 10 不同 201 nm 激光能量下 $[2+1]$ 和 $[2+1']$ 两种 REMPI 过程产生的 HD^+ 离子信号^[48]

Fig. 10. HD^+ ion signals produced by two processes under the different power of 201 nm laser^[48].

5 HD^+ 分子离子的数目探测

在离子阱中获得了合适态布居的 HD^+ 分子离子后, 还需要评估 HD^+ 分子离子在离子阱中的数目. 由于 HD^+ 分子离子缺乏一个闭合的跃迁循环, 因而无法用光学探测器直接探测到. HD^+ 分子离子通常被激光冷却的 Be^+ 离子协同冷却, 在离子阱中表现为不发光的暗离子.

没有闭合跃迁循环的暗离子相较于激光冷却的离子而言其数目探测更为困难. 实验上通常有 3 种办法对离子阱中暗离子的数目进行探测. 第 1 种方法是通过电场将离子从离子阱中引出并加速进入离子探测器, 通过探测离子的飞行时间 (time of flight, TOF) 质谱, 评估不同质荷比离子的数量. 这种方法会破坏制备的离子晶体, 主要用于化学反应的研究^[43,78,79]. 第 2 种方法是宏运动激发方法, 施加额外的频率与暗离子宏运动频率共振的射频电场共振激发暗离子的宏运动. 被加热的暗离子将能量转移到周围被激光冷却的离子, 导致激光冷却离子的荧光发生变化. 荧光强度的变化可用于评估宏运动共振激发暗离子的数目. 这种方法不会破坏离子晶体, 但需要额外的宏运动激发时间并且会加热离子晶体, 主要用于光谱测量^[80,81]. 第 3 种方法利用 CCD (charge coupled device) 相机采集离子晶体荧光图像, 并与分子动力学 (molecular dynamics, MD) 模拟的图像对比来评估暗离

子的数目. 荧光图像中暗离子区域的结构取决于被激光冷却的离子协同冷却的暗离子的数量. 这种方法不破坏离子晶体, 也不会对离子晶体进行加热. 分子动力学模拟要求离子晶体图像具有足够清晰的分辨率, 对于离子阱中存在多种暗离子的情况难以实现精确评估. 该方法作为辅助手段主要用作离子晶体性质的表征^[75,82].

下文详细介绍分别利用宏运动激发和分子动力学模拟的方法对 HD⁺ 分子离子的数量进行评估.

5.1 宏运动激发方法

宏运动激发通常被用于囚禁离子的非破坏性探测中. 如图 11 所示, 离子的宏运动, 即离子在时间平均的囚禁电势中做简谐运动 ((4) 式) 过程中, 可被额外施加的射频电场 $U_{se}\cos(\Omega_{se}t)$ 共振地激发其宏运动振幅. 共振激发加热的能量可以通过离子阱中离子之间的库仑相互作用将能量转移到周围的激光冷却的离子上, 从而提高激光冷却的离子的温度. 共振的离子数目越多, 宏运动激发带来的加热就越大. 处于激光冷却循环中速度为 v 的激光冷却的离子的荧光光子散射率可以表示为

$$\omega = \frac{s\Gamma/2}{1 + s + 4(\delta - \mathbf{k}v)^2/\Gamma^2}, \quad (6)$$

其中 s 为饱和参数, Γ 为上态自发辐射概率, δ 为激光失谐, $\mathbf{k}$ 为激光波矢. 在离子阱中, 热平衡状态下离子的速度近似满足玻尔兹曼分布, 则离子晶体中平均每个激光冷却的离子的荧光光子散射率为

$$R(T) = \int_{-\infty}^{\infty} \omega(v) p(v, T) dv, \quad (7)$$

其中 $p(v, T)$ 为玻尔兹曼速度分布的概率函数. 因

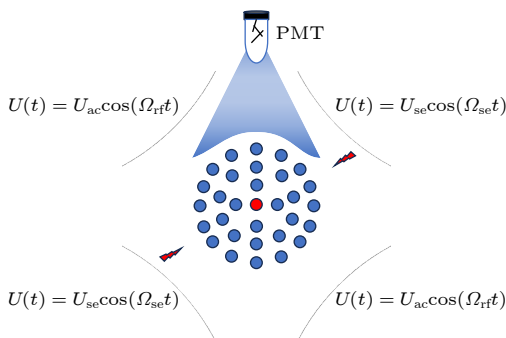


图 11 宏运动激发装置示意图, 蓝色、红色小球分别为激光冷却的离子和宏运动激发加热的暗离子

Fig. 11. Schematic diagram of secular excitation, the blue and red balls represent coolant ions and dark ions heated by secular excitation, respectively.

此, 激光冷却循环中散射的荧光强度是与离子的温度相关的. 宏运动激发导致的加热可以从光电倍增管 (PMT) 收集激光冷却的离子的荧光量变化观察到.

在 HD⁺ 分子离子的宏运动频率附近扫描用于激发的射频频率, Be⁺ 离子荧光光子数随宏运动激发频率的变化如图 12 所示. 当激发频率与 HD⁺ 分子离子的宏运动频率共振时, Be⁺ 离子的荧光出现共振峰. 图中红线和蓝线是在 HD⁺ 分子离子解离前后得到的宏运动激发扫频信号, HD⁺ 分子离子数目的相对变化可以用荧光共振峰面积的相对变化进行评估. 宏运动激发荧光信号中共振峰的面积除了和共振激发离子的数量有关, 还和激发信号的幅度、离子晶体中离子间的耦合等参数有关, 因此宏运动激发的方法不能获得离子的绝对数目. 需要获得离子绝对数目的情况则需要采用分子动力学模拟的方法.

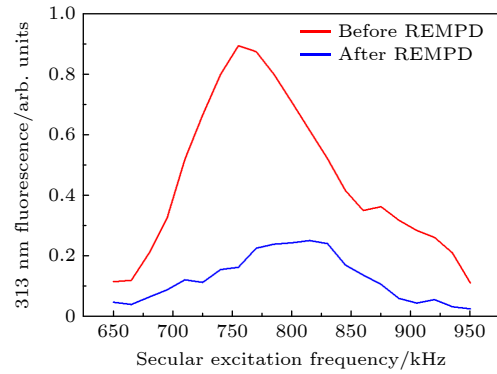


图 12 HD⁺ 分子离子宏运动激发扫频信号^[48], 红线、蓝线分别为 HD⁺ 分子离子解离前后的扫频信号

Fig. 12. The change of fluorescent signals when sweeping frequency of the secular excitation for HD⁺ molecular ions^[48], the red and blue lines represent the fluorescent signals before and after the dissociation of HD⁺ molecular ions, respectively.

5.2 分子动力学模拟

库仑晶体中分子离子的绝对数量可以通过分子动力学模拟的方法来确定. 分子动力学模拟是一种通过模拟体系原子和分子运动轨迹研究体系微观和宏观性质的计算机模拟方法. 分子动力学模拟将由 N 个粒子构成的系统近似成 N 个相互作用的质点, 每个质点具有坐标、质量、电荷等物理性质, 依据每个质点的初始位置、初速度、所受的力等条件来进行计算. 通过运动方程可以计算出各质点的加速度及

速度, 从而得到经指定积分时间后各质点新的坐标和速度. 经过一定的积分步数后, 可以获得质点的运动轨迹. 最后对轨迹进行结构、能量、热力学、动力学、力学等分析, 从而得到目标的计算结果.

离子在离子阱内的运动规律用运动方程可以描述为

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i, \quad (8)$$

其中 m_i , r_i 和 F_i 分别为第 i 个离子的质量, 位置和感受到的作用力. 在离子阱内, 被囚禁的离子主要受到 4 种相互作用力, 离子阱电势的囚禁力 F_i^{trap} , 离子间的库仑相互作用力 F_i^{coulomb} , 冷却激光对离子的冷却力 F_i^{cool} 以及可能存在的各种加热效应导致的随机作用力 F_i^{random} . 囚禁力 F_i^{trap} 可以通过求离子阱囚禁电势梯度来获得

$$F_i^{\text{trap}} = -Q_i \nabla \phi(x, y, z, t), \quad (9)$$

其中 Q_i 为第 i 个离子的电荷量. 第 i 个离子受到的周围其他离子总的库仑相互作用力:

$$F_i^{\text{coulomb}} = -\frac{Q_i}{4\pi\epsilon_0} \nabla \left[\sum_{j \neq i} \frac{Q_j}{r_{ji}} \right], \quad (10)$$

其中, ϵ_0 为介电常数, r_{ij} 为第 i 个离子与第 j 个离子的间距. 激光对离子产生冷却力的原因是离子在从基态跃迁至激发态时, 吸收了一个定向动量为 $\hbar k$ 的光子, 导致离子动量改变. 当激光与离子相互作用时间足够长, 离子受到的平均冷却力可表示为

$$F_i^{\text{cool}} = \hbar k \Gamma \rho_{ee}, \quad (11)$$

其中 Γ 为激光冷却的离子上态的自然线宽, ρ_{ee} 为离子的激发态布居. 背景加热的随机作用力组成成分比较复杂, 主要取决于离子所处的环境, 包含真空腔内背景气体对离子的碰撞加热, 电场噪声加热等因素.

通过分子动力学分析离子的运动, 可以模拟出含有不同数量离子的库仑晶体的理论图像, 将其和 CCD 相机采集的离子库仑晶体图像相比, 分析离子库仑晶体的结构、尺寸、离子的空间位置分布, 可以精确确定 HD⁺ 离子数量, 如图 13 所示.

清晰的晶体图像和合适的模拟参数可以获得准确的模拟的离子数目, 确定离子数目的精度可以达到单粒子水平^[75]. 在精确评估 HD⁺ 分子离子的数目后, 就可以根据光解离前后离子数目的变化测量 HD⁺ 分子离子的振转跃迁.

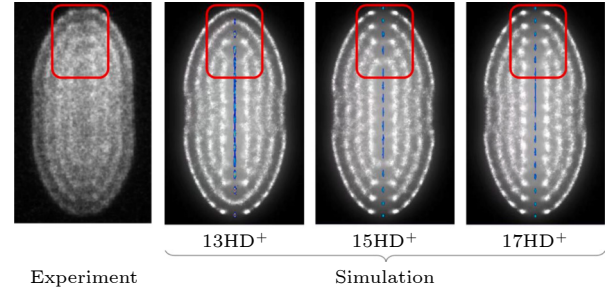


图 13 通过分子动力学模拟确定离子阱内装载的 HD⁺ 分子离子的数量^[35], 比较实验与模拟图像的晶体结构, 其内部暗核的形状和尺寸与 HD⁺ 离子的数量有关 (红框内), 含有 (15 ± 1) 个 HD⁺ 分子离子的模拟图像与实验图像最为符合

Fig. 13. Determination of the number of sympathetically cooled HD⁺ ions by molecular dynamics simulation^[35], comparing the crystal structures in the experimental and simulated images, the shape and size of the internal dark core are related to the number of HD⁺ ions (within the red square), and the simulated image containing (15 ± 1) HD⁺ molecular ions is the most consistent with the experimental image.

6 HD⁺ 分子离子的振转跃迁探测

由于 HD⁺ 分子离子的振转能级间缺乏闭合的跃迁, 难以实现直接的荧光探测. 目前通用的方法是采用共振增强多光子解离 (resonance enhanced multiphoton dissociation, REMPD) 来探测 HD⁺ 分子离子的振转跃迁. 首先利用光谱测量激光将 HD⁺ 分子离子振转跃迁激发到上态, 然后通过一束能量饱和的解离光将上态的 HD⁺ 分子离子解离, 探测 HD⁺ 分子离子的解离率, 即可获得振转跃迁的激发概率. 图 14 描述利用 REMPD 方法探测 HD⁺ 分子离子 $(v, L):(0, 0) \rightarrow (6, 1)$ 振转跃迁的过程, 振转跃迁探测激光的波长是 988 nm, 解离激光的波长是 397 nm.

经过 REMPD 过程, 离子晶体中发生振转跃迁的 HD⁺ 分子离子被解离为 H 原子和 D⁺ 离子. 离子阱中 HD⁺ 分子离子数目的减少可以通过第 5 节描述的宏运动激发^[14,48] 或分子动力学模拟^[75,83] 等方法探测. 通过测量 REMPD 过程前后 HD⁺ 分子离子数目的变化可以评估 HD⁺ 分子离子振转跃迁概率. 扫描振转跃迁探测激光的频率即可以获得 HD⁺ 分子离子的振转跃迁光谱.

HD⁺ 分子离子 $(v, L):(0, 0) \rightarrow (6, 1)$ 振转跃迁光谱实验装置如图 15 所示. 用于协同冷却的 Be⁺ 离子由 306 nm 激光通过 [2+1] 三光子共振电离

Be 炉加热出的 Be 原子蒸汽产生, HD⁺分子离子由 201 nm 和 306 nm 激光通过 [2+1'] 三光子共振阈值电离 HD 分子束产生, 在阱中心电离的两种离子立刻被分段线形离子阱囚禁. Be⁺离子被对向

入射的两束 313 nm 激光激光冷却, 同时协同冷却 HD⁺分子离子至 10 mK. Be⁺离子散射的 313 nm 荧光被 PMT 收集, Be⁺离子与 HD⁺分子离子形成的双组分库仑晶体图像被 CCD 相机记录. 产生的

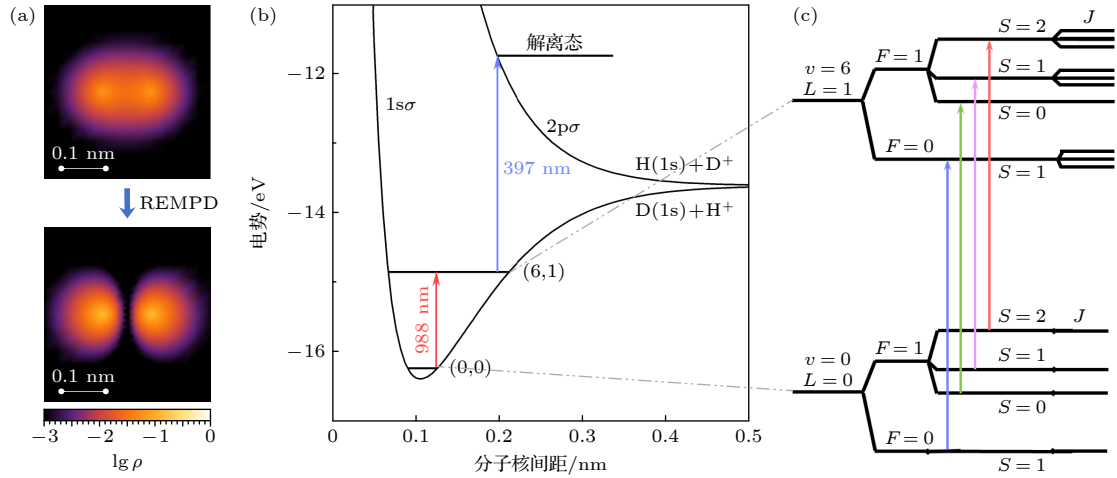


图 14 HD⁺分子离子共振增强多光子解离 (REMPD) 过程 (a) 解离前后二维电子概率密度 ρ 的分布图, 其色度正比于 $\lg \rho$; (b) REMPd 过程的相关能级; (c) 为跃迁 $(v, L): (0, 0) \rightarrow (6, 1)$ 相关的超精细结构能级图, 其中的量子数 F, S, J 是电子自旋 s_e 、质子自旋 I_p 、氘核自旋 I_d 和分子旋转 N 按耦合强弱通过以下耦合方案形成, $J = S + L$, 其中 $S = F + I_d$, $F = s_e + I_p$, 4 种不同颜色带箭头的线表示符合 $\Delta F = 0, \Delta S = 0$ 选择定则的超精细跃迁

Fig. 14. Resonance enhanced multiphoton dissociation (REMPD) process of HD⁺ molecular ions: (a) The distribution of electrons two-dimensional probability density ρ before and after dissociation, and its chromaticity is proportional to $\lg \rho$; (b) the relevant energy levels of the REMPd process; (c) the relevant hyperfine structure levels of the rovibrational transition $(v, L): (0, 0) \rightarrow (6, 1)$, the quantum numbers refer to the following coupling scheme for the electron spin s_e , proton spin I_p , deuteron spin I_d , and molecular rotation N : $J = S + L$, where $S = F + I_d$, $F = s_e + I_p$. The four strongest hyperfine transitions for $\Delta F = 0$ and $\Delta S = 0$ are represented by four different colored arrows.

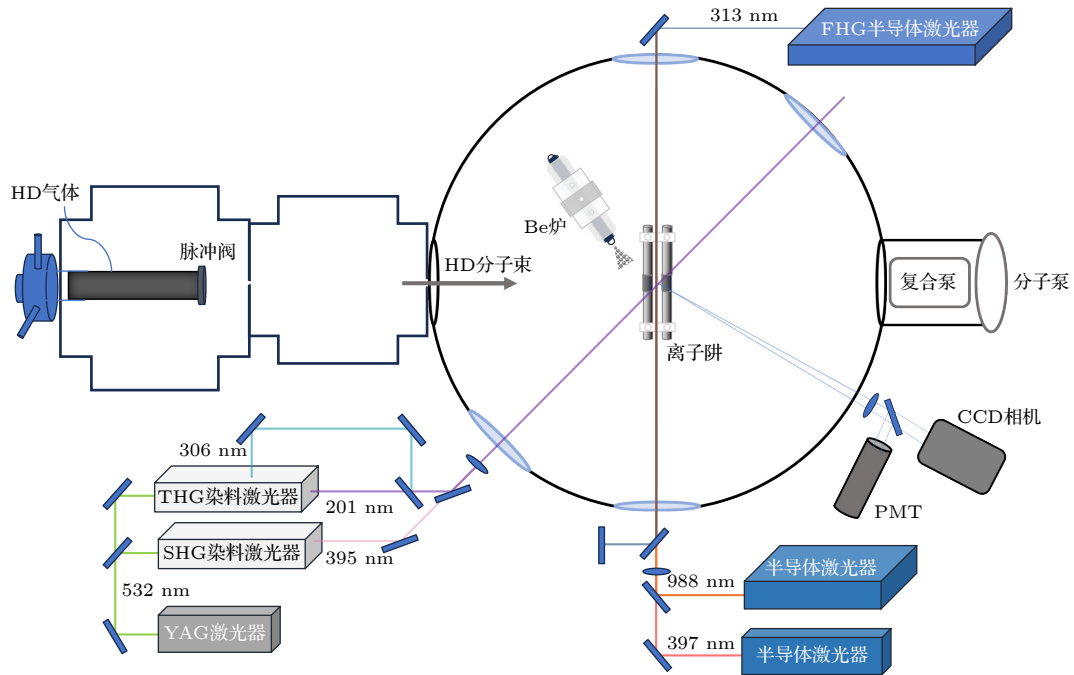


图 15 HD⁺分子离子振转跃迁 $(v, L): (0, 0) \rightarrow (6, 1)$ 光谱实验装置示意图

Fig. 15. Schematic diagram of the experimental setup for the HD⁺ molecular ion rovibrational transition $(v, L): (0, 0) \rightarrow (6, 1)$ spectrum.

HD⁺分子离子最终被 988 nm 激光和 397 nm 激光共振增强多光子解离. 实验中扫描 988 nm 激光频率, 通过探测不同 988 nm 激光频率下 REMPD 过程中 HD⁺分子离子的丢失数目, 获得 $(v, L):(0, 0) \rightarrow (6, 1)$ 振转跃迁光谱.

HD⁺分子离子 $(v, L):(0, 0) \rightarrow (6, 1)$ 振转跃迁光谱实验数据如图 16 所示. 实验中, 激发 $(v, L):(0, 0) \rightarrow (6, 1)$ 振转跃迁的 988 nm 激光扫描范围 230 MHz, 扫频间隔 10 MHz. 每个数据点均实验测量 8 次. 图 16 中振转光谱轮廓显示出了多个跃迁吸收峰, 这些吸收峰是由 $(v, L):(0, 0) \rightarrow (6, 1)$ 振转跃迁的多个超精细跃迁结构造成. 从光谱测量中可初步获得谱线线宽约为 20 MHz, 根据 10 mK 量级的 HD⁺分子离子振转跃迁光谱实验测量^[14], 该线宽主要由多普勒展宽决定. 下一步需要结合多条不同跃迁强度的超精细跃迁 (如图 14(c) 箭头所示) 的线型拟合, 并对光谱测量数据进行误差分析, 从而获得 HD⁺分子离子 $(v, L):(0, 0) \rightarrow (6, 1)$ 振转跃迁的中心频率.

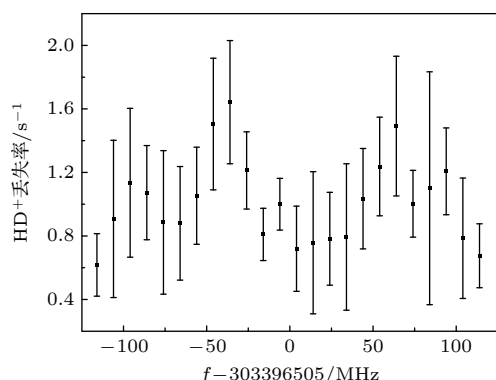


图 16 HD⁺分子离子振转跃迁 $(v, L):(0, 0) \rightarrow (6, 1)$ 光谱, 数据点为 8 次测量的平均值, 垂直误差棒为 8 次测量的标准差

Fig. 16. Spectrum of the $(v, N):(0, 0) \rightarrow (6, 1)$ HD⁺ molecular ion rovibrational transition, data points are the average of 8 measurements, and vertical error bars represent the standard deviations.

7 总结与展望

本文介绍了基于协同冷却的 HD⁺分子离子振转跃迁光谱测量所需要的技术, 包括 Be⁺离子和 HD⁺分子离子的制备、HD⁺分子离子外态及其内态的控制、HD⁺分子离子数目的确定、共振多光子解离光谱. 本实验小组初步获得了 HD⁺分子离子 $(v, L):(0, 0) \rightarrow (6, 1)$ 的振转跃迁光谱, 该光谱精度受限于多

普勒展宽.

HD⁺分子离子振转跃迁还可以通过双光子拉曼跃迁的方法测量, 该方法与近共振双光子激发类似, 可有效提高跃迁的等效波长, 使光谱测量进入亚多普勒精度, 又覆盖更多的纯振动或转动跃迁^[84]. 利用测量多条 HD⁺分子离子的振转跃迁频率值, 可以更严格地检验 QED 理论, 更精确地确定基本物理常数^[19].

利用单离子的非破坏性探测来提高 HD⁺分子离子振转跃迁光谱测量精度也是当前氢分子离子光谱发展的一个趋势. 理论上, HD⁺分子离子振转跃迁光谱闭合的跃迁循环测量可以实现 10^{-17} 相对不确定度^[85,86]. 利用光偶极力将 HD⁺分子离子内态的振转跃迁和逻辑离子的外态耦合^[87], 可以实现非破坏性的光谱测量. 结合光偶极力实现振转跃迁非破坏性探测的量子逻辑谱^[88] 已经在 Ca⁺-N₂⁺ 离子体系中实现. 另外, 利用连续 Stern-Gerlach 效应, 测量分子离子在彭宁阱中回旋频率的变化, 可以实现非破坏性的测量分子离子的超精细跃迁^[89].

随着精度的提升, HD⁺分子离子振转光谱测量还可以用来确定氦核的电四极矩. 目前 HD 中性分子的谱线测量中获得的氦核的电四极矩为 $0.285699 (15)_{\text{theo}} (18)_{\text{exp}} \text{ fm}^2$ ^[90]. HD⁺分子离子振转跃迁频率对氦核电四极矩的敏感度约为 $100 \text{ kHz} \cdot \text{fm}^{-2}$ ^[91], 当 HD⁺分子离子振转光谱的精度小于 1 Hz, 将实现更精确的氦核电四极矩测量. HD⁺分子离子还被提出可以作为高精度分子光钟的候选, 其相对精度能够达到 10^{-18} 量级^[86]. 对 HD⁺分子离子跃迁频率的精确计量可以为质子电子质量比随时间变化提供研究途径.

HD⁺分子离子振转光谱测量实验中的技术和方法也可应用于测量其他同位素氢分子离子 (如 H₂⁺, D₂⁺, HT⁺等) 的振转跃迁光谱^[92]. 同位素氢分子离子振转跃迁光谱可用来测量质子、氦核、氦核与电子的质量比, 利用多条高精度谱线的联立还可以测量质子、氦核、氦核的电荷半径. 此外, 反氢分子离子^[93] 的光谱测量与氢分子离子光谱测量的比对还可以验证 CPT 对称性.

感谢曾在本课题组读研究生的李海霞博士、李敏博士、张勇博士和李林博士的贡献.

参考文献

- [1] Karr J P, Hilico L, Koelemeij J C, Korobov V 2016 *Phys. Rev. A* **94** 050501
- [2] Colbourn E A, Bunker P R 1976 *J. Mol. Spectrosc.* **63** 155
- [3] Korobov V I, Karr J P 2021 *Phys. Rev. A* **104** 032806
- [4] Korobov V I 2022 *Phys. Part. Nuclei* **53** 1
- [5] Yan Z C, Zhang J Y 2004 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37** 1055
- [6] Ye N, Yan Z C 2014 *Phys. Rev. A* **90** 032516
- [7] Aznabayev D T, Bekbaev A K, Korobov V I 2019 *Phys. Rev. A* **99** 012501
- [8] Bakalov D, Korobov V I, Schiller S 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 243001
- [9] Haidar M, Korobov V I, Hilico L, Karr J P 2022 *Phys. Rev. A* **106** 042815
- [10] Zhong Z X, Zhang P P, Yan Z C, Shi T Y 2012 *Phys. Rev. A* **86** 064502
- [11] Zhong Z X, Zhou W P, Mei X S 2018 *Phys. Rev. A* **98** 032502
- [12] Korobov V I, Karr J P, Haidar M, Zhong Z X 2020 *Phys. Rev. A* **102** 022804
- [13] Wing W H, Ruff G A, Lamb Jr W E, Spezeski J J 1976 *Phys. Rev. Lett.* **36** 1488
- [14] Koelemeij J C J, Roth B, Wicht A, Ernsting I, Schiller S 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 173002
- [15] Bressel U, Borodin A, Shen J, Hansen M G, Ernsting I, Schiller S 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 183003
- [16] Alighanbari S, Hansen M G, Korobov V I, Schiller S 2018 *Nat. Phys.* **14** 555
- [17] Alighanbari S, Giri G S, Constantin F L, Korobov V I, Schiller S 2020 *Nature* **581** 152
- [18] Kortunov I V, Alighanbari S, Hansen M G, Giri G, Korobov V I, Schiller S 2021 *Nat. Phys.* **17** 569
- [19] Alighanbari S, Kortunov I V, Giri G S, Schiller S 2023 *Nat. Phys.* **19** 1263
- [20] Biesheuvel J, Karr J P, Hilico L, Eikema K, Ubachs W, Koelemeij J 2016 *Nat. Commun.* **7** 10385
- [21] 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
- [22] Sturm S, Köhler F, Zatorski J, Wagner A, Harman Z, Werth G, Quint W, Keitel C H, Blaum K 2014 *Nature* **506** 467
- [23] Heiße F, Rau S, Köhler-Langes F, Quint W, Werth G, Sturm S, Blaum K 2019 *Phys. Rev. A* **100** 022518
- [24] Hori M, Aghai-Khozani H, Sôtér A, Barna D, Dax A, Hayano R, Kobayashi T, Murakami Y, Todoroki K, Yamada H, Horváth D, Venturelli L 2016 *Science* **354** 610
- [25] Borkowski M, Buchachenko A A, Ciuryo R, Julien P S, Takahashi Y 2019 *Sci. Rep.* **9** 14807
- [26] Germann M, Patra S, Karr J P, Hilico L, Koelemeij J C J 2021 *Phys. Rev. Res.* **3** L022028
- [27] Shi W, Jacobi J, Knopp H, Schippers S, Müller A 2003 *Nucl. Instrum. Methods B* **205** 201
- [28] Udrescu S M, Torres D A, Garcia Ruiz R F 2024 *Phys. Rev. Res.* **6** 013128
- [29] Leibrandt D R, Clark R J, Labaziewicz J, Antohi P, Bakr W, Brown K R, Chuang I L 2007 *Phys. Rev. A* **76** 055403
- [30] Thini F, Romans K L, Acharya B P, de Silva A H N C, Compton K, Foster K, Rischbieter C, Russ O, Sharma S, Dubey S, Fischer D 2020 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **53** 095201
- [31] Benda J, Mašín Z 2021 *Sci. Rep.* **11** 11686
- [32] Hashimoto Y, Matsuoka L, Osaki H, Fukushima Y, Hasegawa S 2006 *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** 7108
- [33] Li M, Zhang Y, Zhang Q Y, Bai W L, He S G, Peng W C, Tong X 2022 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **55** 035002
- [34] Wahnschaffe M 2016 *Ph. D. Dissertation* (Hannover: Gottfried Wilhelm Leibniz University)
- [35] Zhang Y, Zhang Q Y, Bai W L, Peng W C, He S G, Tong X 2023 *Chin. J. Phys.* **84** 164
- [36] Roth B, Blythe P, Wenz H, Daerr H, Schiller S 2006 *Phys. Rev. A* **73** 042712
- [37] Leibfried D, Blatt R, Monroe C, Wineland D 2003 *Rev. Mod. Phys.* **75** 281
- [38] Blythe P, Roth B, Fröhlich U, Wenz H, Schiller S 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 183002
- [39] Carollo R A, Lane D A, Kleiner E K, Kyaw P A, Teng C C, Ou C Y, Qiao S, Hanneke D 2017 *Opt. Express* **25** 7220
- [40] Wellers C, Schenkel M R, Giri G S, Brown K R, Schiller S 2022 *Mol. Phys.* **120** e2001599
- [41] Okada K, Wada M, Nakamura T, Iida R, Ohtani S, Tanaka J-i, Kawakami H, Katayama I 1998 *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** 3073
- [42] Wu Q M, Filzinger M, Shi Y, Wang Z H, Zhang J H 2021 *Rev. Sci. Instrum.* **92** 063201
- [43] Li Z, Li L, Hua X, Tong X 2024 *J. Appl. Phys.* **135** 144402
- [44] Li L, Li Z, Hua X, Tong X 2024 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **57** 315205
- [45] Buica G, Nakajima T 2008 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **109** 107
- [46] Tang X, Bachau H 1993 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **26** 75
- [47] Wolf S, Studer D, Wendt K, Schmidt-Kaler F 2018 *Appl. Phys. B* **124** 30
- [48] 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
- [49] Chandler D W, Thorne L R 1986 *J. Chem. Phys.* **85** 1733
- [50] Buck J D, Robie D C, Hickman A P, Bamford D J, Bischel W K 1989 *Phys. Rev. A* **39** 3932
- [51] Trimby E, Hirzler H, Fürst H, Safavi-Naini A, Gerritsma R, Lous R S 2022 *New J. Phys.* **24** 035004
- [52] Wayne M I, Bergquist J C, Bollinger J J, Wineland D J 1995 *Phys. Scr.* **1995** 106
- [53] Larson D J, Bergquist J C, Bollinger J J, Itano W M, Wineland D J 1986 *Phys. Rev. Lett.* **57** 70
- [54] Bohman M, Grunhofer V, Smorra C, Wiesinger M, Will C, Borchert M J, Devlin J A, Erlewein S, Fleck M, Gavranovic S, Harrington J, Latacz B, Mooser A, Popper D, Wursten E, Blaum K, Matsuda Y, Ospelkaus C, Quint W, Walz J, Ulmer S, Collaboration B 2021 *Nature* **596** 514
- [55] Karl R, Yin Y, Willitsch S 2024 *Mol. Phys.* **122** 2199099
- [56] Li M, Zhang Y, Zhang Q Y, Bai W L, He S G, Peng W C, Tong X 2023 *Chin. Phys. B* **32** 036402
- [57] Cozijn F M J, Biesheuvel J, Flores A S, Ubachs W, Blume G, Wicht A, Paschke K, Erbert G, Koelemeij J C J 2013 *Opt. Lett.* **38** 2370
- [58] King S A, Leopold T, Thekkeppatt P, Schmidt P O 2018 *Appl. Phys. B* **124** 214
- [59] Ohmae N, Katori H 2019 *Rev. Sci. Instrum.* **90** 063201
- [60] Vasilyev S, Nevsky A, Ernsting I, Hansen M, Shen J, Schiller S 2011 *Appl. Phys. B* **103** 27
- [61] Lo H Y, Alonso J, Kienzler D, Keitch B C, de Clercq L E, Negnevitsky V, Home J P 2014 *Appl. Phys. B* **114** 17
- [62] Schnitzler H, Fröhlich U, Boley T K W, Clemen A E M, Mlynek J, Peters A, Schiller S 2002 *Appl. Opt.* **41** 7000
- [63] Wilson A C, Ospelkaus C, VanDevender A P, Mlynek J A,

- Brown K R, Leibfried D, Wineland D J 2011 *Appl. Phys. B* **105** 741
- [64] Ahmadi M, Alves B X R, Baker C J, Bertsche W, Butler E, Capra A, Carruth C, Cesar C L, Charlton M, Cohen S, Collister R, Eriksson S, Evans A, Evetts N, Fajans J, Friesen T, Fujiwara M C, Gill D R, Gutierrez A, Hangst J S, Hardy W N, Hayden M E, Isaac C A, Ishida A, Johnson M A, Jones S A, Jonsell S, Kurchaninov L, Madsen N, Mathers M, Maxwell D, McKenna J T K, Menary S, Michan J M, Momose T, Munich J J, Nolan P, Olchanski K, Olin A, Pusa P, Rasmussen C O, Robicheaux F, Sacramento R L, Sameed M, Sarid E, Silveira D M, Stracka S, Stutter G, So C, Tharp T D, Thompson J E, Thompson R I, van der Werf D P, Wurtele J S 2017 *Nature* **541** 506
- [65] Kraus B, Dawel F, Hannig S, Kramer J, Nauk C, Schmidt P O 2022 *Opt. Express* **30** 44992
- [66] Cook E C, Vira A D, Patterson C, Livernois E, Williams W D 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 053001
- [67] Drever R W P, Hall J L, Kowalski F V, Hough J, Ford G M, Munley A J, Ward H 1983 *Appl. Phys. B* **31** 97
- [68] Bai W L, Peng W C, Zhang Q Y, Wang C, Ao Z Y, Tong X 2024 *Chin. J. Phys.* **89** 1500
- [69] Hirota A, Igosawa R, Kimura N, Kuma S, Chartkunchand K C, Mishra P M, Lindley M, Yamaguchi T, Nakano Y, Azuma T 2020 *Phys. Rev. A* **102** 023119
- [70] Windberger A, Schwarz M, Versolato O O, Baumann T, Bekker H, Schmöger L, Hansen A K, Gingell A D, Klosowski L, Kristensen S, Schmidt P O, Ullrich J, Drewsen M, López-Urrutia J R C 2013 *10th International Workshop on Non-Neutral Plasmas* Greifswald, GERMANY, Aug 27–30, 2013 pp250–256
- [71] Pagano G, Hess P W, Kaplan H B, Tan W L, Richerme P, Becker P, Kyprianidis A, Zhang J, Birkelbaw E, Hernandez M R, Wu Y, Monroe C 2019 *Quantum Sci. Technol.* **4** 014004
- [72] Kas M, Liévin J, Vaeck N, Loreau J 2020 *31st International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC)* Deauville, France, Jul. 23–30, 2020
- [73] Dörfler A D, Yurtsever E, Villarreal P, González-Lezana T, Gianturco F A, Willitsch S 2020 *Phys. Rev. A* **101** 012706
- [74] Schmidt J, Louvradoux T, Heinrich J, Sillitoe N, Simpson M, Karr J P, Hilico L 2020 *Phys. Rev. Appl.* **14** 024053
- [75] Tong X, Winney A H, Willitsch S 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 143001
- [76] Lien C Y, Seck C M, Lin Y W, Nguyen J H V, Tabor D A, Odom B C 2014 *Nat. Commun.* **5** 4783
- [77] Schneider T, Roth B, Duncker H, Ernsting I, Schiller S 2010 *Nat. Phys.* **6** 275
- [78] Wu H, Mills M, West E, Heaven M C, Hudson E R 2021 *Phys. Rev. A* **104** 063103
- [79] Kilaj A, Käser S, Wang J, Straňák P, Schwilk M, Xu L, von Lilienfeld O A, Küpper J, Meuwly M, Willitsch S 2023 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** 13933
- [80] Calvin A, Eierman S, Peng Z, Brzeczeczek M, Satterthwaite L, Patterson D 2023 *Nature* **621** 295
- [81] Moreno J, Schmid F, Weitenberg J, Karshenboim S G, Hänsch T W, Udem T, Ozawa A 2023 *Eur. Phys. J. D* **77** 1
- [82] Okada K, Ichikawa M, Wada M, Schuessler H A 2015 *Phys. Rev. Appl.* **4** 054009
- [83] Germann M, Tong X, Willitsch S 2014 *Nat. Phys.* **10** 820
- [84] Tran V Q, Karr J P, Douillet A, Koelemeij J C J, Hilico L 2013 *Phys. Rev. A* **88** 033421
- [85] Karr J P 2014 *J. Mol. Spectrosc.* **300** 37
- [86] Schiller S, Bakalov D, Korobov V I 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 023004
- [87] Koelemeij J C J, Roth B, Schiller S 2007 *Phys. Rev. A* **76** 023413
- [88] Schmidt P O, Rosenband T, Langer C, Itano W M, Bergquist J C, Wineland D J 2005 *Science* **309** 749
- [89] Myers E G 2018 *Phys. Rev. A* **98** 010101
- [90] Puchalski M, Komasa J, Pachucki K 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 253001
- [91] Danev P, Bakalov D, Korobov V I, Schiller S 2021 *Phys. Rev. A* **103** 012805
- [92] Schenkel M, Alighanbari S, Schiller S 2024 *Nat. Phys.* **20** 383
- [93] Zammit M C, Charlton M, Jonsell S, Colgan J, Savage J S, Fursa D V, Kadyrov A S, Bray I, Forrey R C, Fontes C J, Leiding J A, Kilcrease D P, Hakel P, Timmermans E 2019 *Phys. Rev. A* **100** 042709

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

Precision measurement based on rovibrational spectrum of cold molecular hydrogen ion^{*}Zhang Qian-Yu¹⁾²⁾ Bai Wen-Li¹⁾²⁾ Ao Zhi-Yuan¹⁾²⁾ Ding Yan-Hao¹⁾²⁾Peng Wen-Cui^{1)†} He Sheng-Guo^{1)‡} Tong Xin¹⁾³⁾¹⁾ (State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Innovation Academy for Precision Measurement Science and Technology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China)²⁾ (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)³⁾ (Wuhan Institute of Quantum Technology, Wuhan 430074, China)

(Received 31 July 2024; revised manuscript received 18 September 2024)

Abstract

A molecular hydrogen ion HD^+ , composed of a proton, a deuteron, and an electron, has a rich set of rovibrational transitions that can be theoretically calculated and experimentally measured precisely. Currently, the relative accuracy of the rovibrational transition frequencies of the HD^+ molecular ions has reached 10^{-12} . By comparing experimental measurements with theoretical calculations of the HD^+ rovibrational spectrum, the precise determination of the proton-electron mass ratio, the testing of quantum electrodynamics (QED) theory, and the exploration of new physics beyond the standard model can be achieved. The experiment on HD^+ rovibrational spectrum has achieved the highest accuracy (20 ppt, 1 ppt = 10^{-12}) in measuring proton-electron mass ratio. This paper comprehensively introduces the research status of HD^+ rovibrational spectroscopy, and details the experimental method of the high-precision rovibrational spectroscopic measurement based on the sympathetic cooling of HD^+ ions by laser-cooled Be^+ ions. In Section 2, the technologies of generating and trapping both Be^+ ions and HD^+ ions are introduced. Three methods of generating ions, including electron impact, laser ablation and photoionization, are also compared. In Section 3, we show the successful control of the kinetic energy of HD^+ molecular ions through the sympathetic cooling, and the importance of laser frequency stabilization for sympathetic cooling of HD^+ molecular ions. In Section 4, two methods of preparing internal states of HD^+ molecular ions, optical pumping and resonance enhanced threshold photoionization, are introduced. Both methods show the significant increase of population in the ground rovibrational state. In Section 5, we introduce two methods of determining the change in the number of HD^+ molecular ions, i.e. secular excitation and molecular dynamic simulation. Both methods combined with resonance enhanced multiphoton dissociation can detect the rovibrational transitions of HD^+ molecular ions. In Section 6, the experimental setup and process for the rovibrational spectrum of HD^+ molecular ions are given and the up-to-date results are shown. Finally, this paper summarizes the techniques used in HD^+ rovibrational spectroscopic measurements, and presents the prospects of potential spectroscopic technologies for further improving frequency measurement precision and developing the spectroscopic methods of different isotopic hydrogen molecular ions.

Keywords: rovibrational spectroscopy, HD^+ molecular ion, sympathetic cooling**PACS:** 33.20.Vq, 67.63.Cd, 37.10.Rs**DOI:** 10.7498/aps.73.20241064**CSTR:** 32037.14.aps.73.20241064

^{*} Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2021YFA1402103) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12393825).

[†] Corresponding author. E-mail: wencuipeng@wipm.ac.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: hesg@wipm.ac.cn

专题: 少电子原子分子精密谱

锂离子精密光谱与核结构信息*

管桦^{1)3)#} 戚晓秋^{2)#} 陈邵龙^{1)#} 史庭云^{1)†} 高克林^{1)‡}

1) (中国科学院精密测量科学与技术创新研究院, 武汉 430071)

2) (浙江理工大学物理系, 杭州 310018)

3) (武汉量子技术研究院, 武汉 430206)

(2024 年 8 月 13 日收到; 2024 年 9 月 2 日收到修改稿)

锂离子精密光谱为束缚态量子电动力学的验证以及原子核结构的研究提供了独特的平台. 本文综述了实验和理论联合研究团队近年来对 ${}^6\text{Li}^+$ 离子 ${}^3\text{S}_1$ 和 ${}^3\text{P}_J$ 态超精细劈裂的高精度理论计算与实验测量的研究成果. 在理论方面, 理论团队采用束缚态量子电动力学方法对 ${}^3\text{S}_1$ 和 ${}^3\text{P}_J$ 态的超精细劈裂进行了计算, 精确至 $m\alpha^6$ 阶. 在实验方面, 实验团队分别通过饱和荧光光谱法和光学 Ramsey 方法对 ${}^7\text{Li}^+$ 和 ${}^6\text{Li}^+$ 离子的超精细劈裂进行了高精度测量, 并由此提取了 ${}^6\text{Li}$ 核的 Zemach 半径. 结果显示, ${}^6\text{Li}$ 的 Zemach 半径与核模型计算值存在显著差异, 揭示了 ${}^6\text{Li}$ 核的奇异特性. 这不仅为原子核结构的探索提供了重要信息, 也将进一步推动少电子原子和分子的精密光谱研究.

关键词: 精密光谱, 量子电动力学, Zemach 半径

PACS: 42.62.Fi, 31.30.jc, 31.30.jf

DOI: 10.7498/aps.73.20241128

CSTR: 32037.14.aps.73.20241128

1 引言

量子电动力学 (QED) 是原子和分子精密光谱的理论基础. 少电子原子和分子体系为检验束缚态 QED 理论提供了独特的平台. 随着现代冷原子物理和激光技术的不断发展, 原子分子光谱的精密测量取得了显著进展. 开展对少电子原子和分子体系的精密光谱研究, 能够高精度地确定基本物理常数, 验证物理学基本定律, 并探测原子核效应.

高精度少电子原子和分子体系的光谱测量以及相应的理论计算正在发挥越来越重要的作用. 氦的 2^3P_J 态相比氢具有更大的精细结构劈裂和更长

的寿命, 并且一些跃迁波长位于适合进行精密激光光谱测量的范围内^[1]. 理论上, 氦 2^3P_J 态的精细结构预测精度已达到约 1.7 kHz^[2], 其中包含高达 $m\alpha^7$ 阶的 QED 修正. 实验上, 氦的光谱测量精度也已达到约 60 Hz^[3], 通过理论与实验之间的比较能够检验束缚态 QED 理论. 另一方面, 一旦 $m\alpha^8$ 阶 QED 修正理论和计算能够完成, 将为精度为 1×10^{-9} 的独立测定精细结构常数 α 开辟一个新的窗口.

类氢的 Li^+ 离子由于其领先的 QED 修正与 Z^4 成正比, 因此相比于氢或氦, 其 QED 修正大约大一个数量级. 此外, 由于下一个高阶 QED 修正与 Z^6 成正比例, Li^+ 离子体系无疑是探索 QED 效应的优选系统^[4-7]. 同时, 锂具有多种同位素, 这些

* 国家自然科学基金 (批准号: 11934014, 92265206, 12393823, 12121004, 12274423, 12204412)、中国科学院项目 (批准号: YSBR-085, YSBR-055)、湖北省自然科学基金 (批准号: 2022CFA013) 和浙江理工大学科学基金 (批准号: 21062349-Y) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: tyshi@wipm.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: klgao@wipm.ac.cn

同位素的测量也可用于提取核电荷半径的信息. 其中, 锂的两个稳定同位素 ${}^6\text{Li}$ 和 ${}^7\text{Li}$ 的核自旋均超过 $1/2$, 使其成为研究核结构的理想体系. 特别是通过原子光谱测定其超精细结构, 可以提取描述核内磁矩分布的 Zemach 半径以及描述原子核形变的电四极矩. 这些参数的确定为研究原子核内的电场和磁矩分布提供了重要信息. 此外, 锂的同位素中还存在着晕核现象, 例如双中子晕核 ${}^{11}\text{Li}$, 这也是当前核物理研究的热点. 2020 年, Kubota 等^[8]发现 ${}^{11}\text{Li}$ 形成的双中子晕局限在其表面区域, 这一发现对核模型的确立具有重要的意义. 此外, Drake 等^[9]在 2021 年通过对 Li^+ 同位素的理论研究, 提出可以通过多条跃迁的同位素位移来消除二阶质移, 从而定义了二阶 King 图以探寻超越标准模型的新物理.

Li^+ 离子 2^3S 和 2^3P 态的寿命分别为 59 s ^[10] 和 43 ns ^[11], 而跃迁 $2^3\text{S}-2^3\text{P}$ 的波长约为 548 nm , 属于可见光波段, 这为精密测量实验的开展提供了良好的条件^[12]. 早在 1924 年, Schüller^[13] 就利用光栅光谱仪探测了锂的空心阴极灯放电产生的 Li^+ 离子发射光谱, 首次探测到了 548.5 nm 的谱线^[13-17]. 在 1970 年代初, 研究者们通过量子拍频效应的束箔 Fourier 变换光谱方法测量了亚稳态锂离子的超精细结构劈裂, 获得了几个到十几个 MHz 不确定度的测量结果^[18,19]. 1970 年代末, Wing 等^[20] 和 Fan 等^[21, 22] 首次利用速度聚束效应对 Li^+ 离子光谱进行了探测, 成功得到了完全分离的超精细结构谱线, 且不确定度为 $10-20\text{ MHz}$. 约在 1980 年, Putlitz 等^[23-25] 采用激光微波光谱法和饱和光谱法分别测量了 Li^+ 离子的精细与超精细结构劈裂, 其中 2^3S_1 态的超精细结构劈裂结果至今仍是精确的, 精度达到了 40 kHz . 同样使用饱和光谱法, Riis 等^[26,27] 在 1994 年也测量了 Li^+ 离子的精细与超精细结构劈裂, 精度达到 0.5 MHz . 直到 2003 年, 加拿大 York 大学的 Wijngaarden 小组^[28] 通过 EOM 频率调制光谱技术测量了 Li^+ 离子的超精细结构劈裂, 结果与 Riis 等的研究相当. 这些实验进展为 Li^+ 离子的超精细结构劈裂理论研究及核结构探索提供了重要的实验基础.

在理论上, 锂的超精细结构光谱研究主要集中在 ${}^6\text{Li}$ 原子和 ${}^6\text{Li}^+$ 离子两方面. 在 ${}^6\text{Li}^+$ 离子的研究中, Riis 等^[27] 于 1994 年完成了对 2^3S_1 和 2^3P_J 态的计算, 精度分别达到了 0.1 MHz 和 1 MHz 级别.

Johnson 等^[29] 于 1997 年用相对论组态相互作用方法, 计算了 ${}^6\text{Li}^+$ 的 2^3P_J 态的超精细结构劈裂, 但未给出理论误差的评估.

在 ${}^7\text{Li}$ 原子方面, 2013 年 Puchalski 和 Pachucki^[30] 对基态超精细结构的研究表明, 尽管 ${}^7\text{Li}$ 的核电荷半径小于 ${}^6\text{Li}$, 但其 Zemach 半径却比 ${}^6\text{Li}$ 大约高出 40%. 该结果与 Yerokhin^[31] 基于电子-核散射数据参数化提取的核电荷与电磁密度计算的核模型值存在显著差异, 目前尚无解释, 而 ${}^7\text{Li}$ 的结果则相对一致. 尽管 2020 年 Li 等^[32] 提供了新的 ${}^6\text{Li}$ 原子的超精细结构劈裂实验值, 与 Puchalski 和 Pachucki 引用的 Beckmann 等的实验值存在 2.6 个标准差的差异, 但该新实验结果仍未能解决 ${}^6\text{Li}$ 的 Zemach 半径所面临的差异问题. 由于 Zemach 半径是原子核的重要参数, 因此锂离子的超精细结构劈裂将成为一个有前景的研究体系, 有助于探测原子核磁矩分布的 Zemach 半径, 从而为解决上述问题提供重要线索.

本文介绍了我们团队对类氢 ${}^6, {}^7\text{Li}^+$ 离子进行的一系列理论与实验研究. 首先, 采用饱和荧光光谱测量了 ${}^7\text{Li}^+$ 的精细与超精细结构劈裂^[33,34], 并设计了一套可调节的三层嵌套时序: 最外层时序实现两个跃迁频率测量时激光频率的切换; 中间层时序用于扫描单个跃迁谱线; 最内层时序则实现对单个频率点无 Doppler 展宽本底的荧光信号探测. 该方法显著减小甚至消除了系统长期漂移问题, 使得总不确定度小于 100 kHz . 而且 2^3P_J 态的精细和超精细结构劈裂的实验结果比先前提了一个量级, 其中 $2^3\text{P}_1-2^3\text{P}_2$ 和 $2^3\text{P}_1-2^3\text{P}_0$ 跃迁频率的相对精度分别达到了约 1.1×10^{-6} 和 0.7×10^{-6} . 通过将测得的超精细结构劈裂与理论计算结果进行对比, 提取了 ${}^7\text{Li}$ 的 Zemach 半径. 同时, 利用他人早期对 ${}^6\text{Li}^+$ 的实验测量结果^[11], 也提取了 ${}^6\text{Li}$ 的 Zemach 半径. 研究表明, ${}^7\text{Li}$ 的 Zemach 半径与核模型值吻合, 而 ${}^6\text{Li}$ 的结果则与核模型值存在显著差异. 这一差异可能表明 ${}^6\text{Li}^+$ 的早期实验测量存在问题. 考虑到饱和荧光光谱方法受到谱线展宽的限制, 使得统计和系统误差的评估难以进一步提升, 因此实验上我们采用 Ramsey 方法对 ${}^6\text{Li}^+$ 进行光谱测量^[35], 获得了 ${}^6\text{Li}^+$ 离子 2^3S_1 和 2^3P_J 能级的超精细结构劈裂, 比以前测量结果的精度提高了 5—10 倍. 基于获得的实验结果, 结合理论高精度地定出了 ${}^6\text{Li}^+$ 的 Zemach 半径, 从而确认了 ${}^6\text{Li}$ 核的异常特性.

2 锂离子精密计算

本节将详细介绍基于非相对论量子电动力学 (NRQED) 的类氢锂离子超精细结构劈裂理论 [36–39]. 首先, 整体介绍类氢三体库仑系统中超精细结构劈裂的理论框架, 并列出数值计算中所采用的基矢. 接着, 对各个相对论和 QED 贡献进行详细讨论.

图 1 展示了 ${}^6\text{Li}^+$ 和 ${}^7\text{Li}^+$ 的超精细结构能级示意图. 为了求得 2^3S 与 2^3P 态的超精细劈裂能级, 需要计算以下有效哈密顿矩阵元并对矩阵对角化:

$$E_{JJ'}^F \equiv \langle JFM_F | H | J'FM_F \rangle, \quad (1)$$

其中 H 为系统的哈密顿量, M_F 是总角动量 F 在参考方向的投影. 在具体计算中, 上述矩阵元可以用精细结构常数 α 的幂次展开:

$$\begin{aligned} E_{JJ'}^F = & \langle H_{\text{fs}} \rangle_{JJ'} + \langle H_{\text{fs}}^{(4+)} \rangle + \langle H_{\text{fs}}^{(6)} \rangle \\ & + 2\langle H_{\text{fs}}^{(4)}, [H_{\text{nfs}}^{(4)} + H_{\text{fs}}^{(4)}] \rangle + \langle H_{\text{fs}}^{(4)}, H_{\text{fs}}^{(4)} \rangle \\ & + \langle H_{\text{QED}}^{(6)} \rangle + \langle H_{\text{QED}}^{\text{ho}} \rangle + \langle H_{\text{nucl}} \rangle + \langle H_{\text{eqm}} \rangle, \end{aligned} \quad (2)$$

其中 $\langle A, B \rangle \equiv \left\langle A \frac{1}{(E_0 - H_0)'} B \right\rangle$, H_0 和 E_0 是非相对论哈密顿量及其本征值. H_{fs} 是一个不依赖于核自旋的有效算符, 代表了精细结构劈裂部分 [27,40], 而式中的其他项则是与核自旋相关的贡献. $H_{\text{fs}}^{(4+)}$ 是 $m\alpha^4$ 阶的超精细劈裂哈密顿量, 其中上标“+”表

示该项包含了反冲和反常磁矩效应的高阶项贡献. $H_{\text{fs}}^{(6)}$ 是 $m\alpha^6$ 阶的超精细劈裂有效算符. $H_{\text{fs}}^{(4)}$ 和 $H_{\text{nfs}}^{(4)}$ 是 $m\alpha^4$ 阶的 Breit 哈密顿量, 分别对应于包含和不包含电子自旋两种情况. 第五项是二阶超精细修正, 涉及同位素位移、精细结构和超精细结构劈裂三部分的贡献. $H_{\text{QED}}^{(6)}$ 和 $H_{\text{QED}}^{\text{ho}}$ 则是 $m\alpha^6$ 阶及更高的 $m\alpha^7$ 阶的 QED 修正有效算符. 最后, H_{nucl} 和 H_{eqm} 分别表示 Zemach 半径和核四极矩所对应的能量算符. 上述算符的具体形式将在后续部分中详细介绍.

在求解核电荷为 Z 的类氢库仑体系非相对论哈密顿算符

$$H_0 = \frac{p_1^2}{2} + \frac{p_2^2}{2} - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r} \quad (3)$$

的本征问题时, 采用变分法, 其变分函数空间的基底在 Hylleraas 坐标下可以写成

$$\psi_{lmn}(r_1, r_2) = r_1^l r_2^m r^n e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r} Y_{l_1 l_2}^{LM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2), \quad (4)$$

其中 $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ 是两电子之间的相对距离, $Y_{l_1 l_2}^{LM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2)$ 是两电子总轨道角动量算符的本征函数, 对应的本征值对为 (L, M) .

在求得非相对论本征能量和本征波函数的基础上, 可以进一步计算 (2) 式中的各阶相对论和 QED 修正. 需要指出的是, 在计算 $m\alpha^6$ 的二阶微扰修正时, 必须考虑具有不同对称性的中间态之间的耦合. 此外, 在本项工作中, 所有算符的角向部分均可以用以下 10 个基本角动量算符进行线性组合, 即 $S^i L^i, I^i L^i, I^i S^i, \{S^i S^j\}\{L^i L^j\}, I^i S^j\{L^i L^j\}, I^i L^j\{S^i S^j\}, \{I^i I^j\}\{S^i S^j\}, \{I^i I^j\}\{L^i L^j\}, S^i L^j\{I^i I^j\}$, 以及更复杂的 $\{I^i I^j\}\{S^m S^n\}\{L^k L^l\}^{ij}$, 其中 $S^i L^i \equiv \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$, $\{S^i S^j\} \equiv 1/2 S^i S^j + 1/2 S^j S^i - 1/3 S^2 \delta^{ij}$.

2.1 相对论修正

对于一个类氢体系, 其绝对能级、精细结构劈裂和超精细结构劈裂的 $m\alpha^4$ 阶相对论修正、以及超精细结构劈裂的 $m\alpha^6$ 阶相对论修正, 均可以从外场中的 Breit 哈密顿量导出. 对于 $m\alpha^4$ 阶修正, 相应的哈密顿量为 $H_{\text{nfs}}^{(4)}, H_{\text{fs}}^{(4)}$ 和 $H_{\text{fs}}^{(4+)}$ [37,38,41,42], 形式如下:

$$H_{\text{nfs}}^{(4)} = G, \quad (5)$$

$$H_{\text{fs}}^{(4)} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{G} + \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{G}_A + S^i S^j G^{ij}, \quad (6)$$

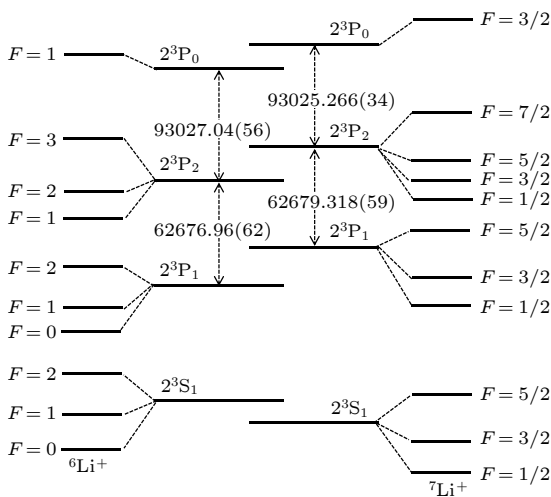


图 1 ${}^6\text{Li}^+$ 的 2^3S_1 和 2^3P_J 态的超精细劈裂能级示意图, 单位 MHz [34]

Fig. 1. Hyperfine energy levels of the 2^3S_1 and 2^3P_J states of ${}^6\text{Li}^+$, in MHz [34].

$$H_{\text{hfs}}^{(4+)} = C_{34}^1 \{ (1 + a_e) \mathbf{I} \cdot [\mathbf{S}P + \mathbf{S}_A P_A] + (1 + a_e) I^i [S^j P^{ij} + S_A^j P_A^{ij}] + \mathbf{I} \cdot [\mathbf{P} + \mathbf{P}_{\text{rec}}] \}, \quad (7)$$

其中 $\mathbf{S} = (\boldsymbol{\sigma}_1 + \boldsymbol{\sigma}_2)/2$ 和 $\mathbf{S}_A = (\boldsymbol{\sigma}_1 - \boldsymbol{\sigma}_2)/2$ 代表电子自旋算符, a_e 是电子的反常磁矩, $C_{xz}^y \equiv \mu^x [(1 + \kappa)/mM]^y \alpha^z$, m 和 M 分别是电子和核的质量, $\mu = mM/(m + M)$ 是两者之间的约化质量, κ 是原子核的反常磁矩. 同时

$$G = -\frac{p_1^4 + p_2^4}{8} + \frac{Z\pi}{2} [\delta^3(\mathbf{r}_1) + \delta^3(\mathbf{r}_2)] - \frac{1}{2} p_1^i \left(\frac{\delta^{ij}}{r} + \frac{r^i r^j}{r^3} \right) p_2^j \quad (8)$$

是与电子自旋无关的 $m\alpha^4$ 阶修正, 而与电子自旋相关的精细结构 $m\alpha^4$ 阶修正为

$$\mathbf{G} = \frac{Z}{4} \left(\frac{\mathbf{r}_1 \times \mathbf{p}_1}{r_1^3} + \frac{\mathbf{r}_2 \times \mathbf{p}_2}{r_2^3} \right) + \frac{3}{4} \frac{\mathbf{r}}{r^3} \times (\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1), \quad (9)$$

$$\mathbf{G}_A = \frac{Z}{4} \left(\frac{\mathbf{r}_1 \times \mathbf{p}_1}{r_1^3} - \frac{\mathbf{r}_2 \times \mathbf{p}_2}{r_2^3} \right) + \frac{1}{4} \frac{\mathbf{r}}{r^3} \times (\mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_1), \quad (10)$$

$$G^{ij} = \frac{1}{2r^3} \left(\delta^{ij} - 3 \frac{r^i r^j}{r^2} \right). \quad (11)$$

(7) 式中与超精细结构劈裂有关的算符为

$$P = \frac{4\pi Z}{3} [\delta^3(\mathbf{r}_1) + \delta^3(\mathbf{r}_2)], \quad (12)$$

$$P_A = \frac{4\pi Z}{3} [\delta^3(\mathbf{r}_1) - \delta^3(\mathbf{r}_2)], \quad (13)$$

$$\mathbf{P} = Z \left[\frac{\mathbf{r}_1 \times \mathbf{p}_1}{r_1^3} + \frac{\mathbf{r}_2 \times \mathbf{p}_2}{r_2^3} \right], \quad (14)$$

$$\mathbf{P}_{\text{rec}} = \frac{m}{M} \frac{1 + 2\kappa}{1 + \kappa} \frac{Z}{2} \left[\frac{\mathbf{r}_1}{r_1^3} + \frac{\mathbf{r}_2}{r_2^3} \right] \times (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2), \quad (15)$$

$$P^{ij} = -\frac{Z}{2} \left[\frac{1}{r_1^3} \left(\delta^{ij} - 3 \frac{r_1^i r_1^j}{r_1^2} \right) + \frac{1}{r_2^3} \left(\delta^{ij} - 3 \frac{r_2^i r_2^j}{r_2^2} \right) \right], \quad (16)$$

$$P_A^{ij} = -\frac{Z}{2} \left[\frac{1}{r_1^3} \left(\delta^{ij} - 3 \frac{r_1^i r_1^j}{r_1^2} \right) - \frac{1}{r_2^3} \left(\delta^{ij} - 3 \frac{r_2^i r_2^j}{r_2^2} \right) \right]. \quad (17)$$

在锂离子 2^3S 和 2^3P 态的超精细劈裂计算中, $m\alpha^4$ 阶的超精细劈裂哈密顿量 $H_{\text{hfs}}^{(4+)}$ 是主要的贡献来源. 正如前面所述, 其角向部分可以用 10 个基本角动量算符进行线性表示, 因此相应的矩阵元可以表示为

$$\langle H_{\text{hfs}}^{(4+)} \rangle = C_{34}^1 \left[(1 + a_e) \langle P \rangle \langle I^i S^i \rangle + \frac{1}{2} \langle \mathbf{P} + \mathbf{P}_{\text{rec}} \rangle \langle I^i L^i \rangle - \frac{3}{5} (1 + a_e) \langle \hat{P} \rangle \langle I^i S^j \{ L^i L^j \} \rangle \right], \quad (18)$$

其中

$$\langle P \rangle = \langle 2^3\chi | P | 2^3\chi \rangle, \quad (19)$$

$$\langle \mathbf{P} \rangle = \langle 2^3\chi | \mathbf{P} | 2^3\chi \rangle, \quad (20)$$

$$\langle \hat{P} \rangle = \langle 2^3\chi | P^{ij} | 2^3\chi \rangle. \quad (21)$$

高阶的超精细结构哈密顿量 $H_{\text{hfs}}^{(6)}$ 为

$$H_{\text{hfs}}^{(6)} = C_{36}^1 \cdot (\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}K + \mathbf{I} \cdot \mathbf{K} + I^i S^j K^{ij}), \quad (22)$$

其中

$$K = \frac{Z^2}{3r_1^4} - \frac{4\pi Z}{3} p_1^2 \delta^3(\mathbf{r}_1) - Z \frac{\mathbf{r}_1}{r_1^3} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r^3}, \quad (23)$$

$$\mathbf{K} = -Z \left[p_1^2 \frac{\mathbf{r}_1 \times \mathbf{p}_1}{r_1^3} + \frac{\mathbf{r}_1 \times \mathbf{p}_2}{r_1^3} + \left(\frac{\mathbf{r}_1}{r_1^3} \times \frac{\mathbf{r}}{r^3} \right) (\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}_2) \right], \quad (24)$$

$$K^{ij} = \frac{Z}{2} \left[\left(\frac{Z}{3r_1} + p_1^2 \right) \frac{1}{r_1^3} \left(\delta^{ij} - 3 \frac{r_1^i r_1^j}{r_1^2} \right) + 3 \frac{r_1^i}{r_1^3} \frac{r^j}{r^3} - \delta^{ij} \frac{\mathbf{r}_1}{r_1^3} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r^3} \right]. \quad (25)$$

值得注意的是, 算符 K 的计算是奇异的, 但其发散部分可以与下面的二阶微扰中的奇异部分相互抵消:

$$E_{\text{sing}}^{(6)} = C_{36}^1 \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} [\langle K \rangle + \langle P, G \rangle + \langle G, P \rangle], \quad (26)$$

其中 $\langle P, G \rangle \equiv \left\langle P \frac{1}{(E_0 - H_0)'} G \right\rangle$. 有趣的是, 尽管算符 P 和 G 都是有限的, 但两者组合成的二阶微扰却是发散的. 因此, 需要采用变换 $P' = P + 2/3T$ 和 $G' = G - 1/4T$ 来分离出发散部分, 其中 $T \equiv \sum_a \left\{ \frac{Z}{r_a}, E_0 - H_0 \right\}$. 结合算符 K , 可以建立以下关系:

$$\langle K \rangle + \langle P, G \rangle + \langle G, P \rangle = \langle K' \rangle + \langle P', G' \rangle + \langle G', P' \rangle. \quad (27)$$

通过上述变换得到的 $\langle K' \rangle$, $\langle P', G' \rangle$ 和 $\langle G', P' \rangle$ 均为有限算符, 即

$$\langle P' \rangle = -\frac{2Z}{3} \left\langle \frac{\mathbf{r}_1}{r_1^3} \cdot \nabla_1 + \frac{\mathbf{r}_2}{r_2^3} \cdot \nabla_2 \right\rangle, \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \langle G' \rangle = & -\frac{1}{2} \left\langle \left(E + \frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} - \frac{1}{r} \right)^2 - \frac{1}{2} \nabla_1^2 \nabla_2^2 \right. \\ & + p_1^i \left(\frac{\delta^{ij}}{r} + \frac{r^i r^j}{r^3} \right) p_2^j + \frac{Z}{2} \frac{\mathbf{r}_1}{r_1^3} \cdot \nabla_1 \\ & \left. + \frac{Z}{2} \frac{\mathbf{r}_2}{r_2^3} \cdot \nabla_2 - \frac{\mathbf{r}}{r^3} \cdot (\nabla_1 - \nabla_2) \right\rangle, \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned}
 \langle K' \rangle = & \frac{2}{3} \left\langle \left(E - \frac{1}{r} \right)^2 \left(\frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} \right) + \left(E - \frac{1}{r} \right) \left(\frac{Z^2}{r_1^2} + \frac{Z^2}{r_2^2} + 4 \frac{Z}{r_1} \frac{Z}{r_2} \right) + 2 \frac{Z}{r_1} \frac{Z}{r_2} \left(\frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} \right) + p_1^2 \frac{Z^2}{r_1^2} + p_2^2 \frac{Z^2}{r_2^2} \right. \\
 & - p_2^2 \frac{Z}{r_1} p_1^2 - \left(E - \frac{1}{r} + \frac{Z}{r_2} - \frac{p_2^2}{2} \right) 4\pi Z \delta^3(\mathbf{r}_1) - \frac{5Z}{4} \frac{\mathbf{r}}{r^3} \cdot \left(\frac{\mathbf{r}_1}{r_1^3} - \frac{\mathbf{r}_2}{r_2^3} \right) + 2 \frac{Z}{r_1} p_2^i \left(\frac{\delta^{ij}}{r} + \frac{r^i r^j}{r^3} \right) p_1^j \Bigg\rangle \\
 & - \frac{2}{3} \left\langle \frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} \right\rangle \left\langle \left(E - \frac{1}{r} + \frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} \right)^2 - \frac{p_1^2 p_2^2}{2} + p_2^i \left(\frac{\delta^{ij}}{r} + \frac{r^i r^j}{r^3} \right) p_1^j \right\rangle. \quad (30)
 \end{aligned}$$

(2) 式中的第 4 和 5 项 $E_{\text{sec}}^{(6)} \equiv \langle H_{\text{hfs}}^{(4)}, [H_{\text{nfs}}^{(4)} + H_{\text{fs}}^{(4)}] \rangle$ 和 $E_{\text{hfs}}^{(6)} \equiv \langle H_{\text{hfs}}^{(4)}, H_{\text{hfs}}^{(4)} \rangle_{\text{hfs}}$ 为 $m\alpha^6$ 阶的二阶微扰修正. 这两部分的计算涉及到不同对称性中间态的耦合以及奇异算符的处理, 这使得它们的计算变得极为困难. 因此, 对于 $E_{\text{sec}}^{(6)}$, 需要在每个中间态波函数中加入奇异项来消除算符的奇异性, 然后计算所有可能的中间态. 对于 $E_{\text{hfs}}^{(6)}$, 其二阶微扰的计算更为困难, 但由于 2^1S_0 — 2^3S_1 和 2^1P_1 — 2^3P_J 的间隔很小, 在目前实验精度下仅需分别考虑 2^1S_0 和 2^1P_1 中间态的主要贡献即可.

对于 2^3S_1 态, 在 $E_{\text{sec}}^{(6)}$ 的计算中需要考虑的中间态为 ^3S , ^3P 和 ^3D , 其中非零角向部分系数为 $I^i S^i$ 和 $\{I^i I^j\} \{S^i S^j\}$. 因此

$$\begin{aligned}
 E_{\text{sec}}^{(6)}(2^3\text{S}_1) = & C_{36}^1 \left[E_{^3\text{S}}^{(6)}(2^3\text{S}_1) + E_{^3\text{P}}^{(6)}(2^3\text{S}_1) + E_{^3\text{D}}^{(6)}(2^3\text{S}_1) \right], \quad (31)
 \end{aligned}$$

其中

$$E_{^3\text{S}}^{(6)}(2^3\text{S}_1) = \langle P', G' \rangle \langle 2I^i S^i \rangle, \quad (32)$$

$$E_{^3\text{P}}^{(6)}(2^3\text{S}_1) = \langle \mathbf{P}, \mathbf{G} \rangle \left\langle \frac{2}{3} I^i S^i \right\rangle, \quad (33)$$

$$E_{^3\text{D}}^{(6)}(2^3\text{S}_1) = \langle \hat{P}, \hat{G} \rangle \left\langle \frac{1}{3} I^i S^i \right\rangle. \quad (34)$$

相应地, 对于 $E_{\text{hfs}}^{(6)}$ 有

$$\begin{aligned}
 E_{\text{hfs}, \text{S}}^{(6)}(2^3\text{S}_1) = & C_{56}^2 \langle P_A, P_A \rangle^\circ \left\langle -\frac{1}{2} I^i S^i - \{I^i I^j\} \{S^i S^j\} \right\rangle, \quad (35)
 \end{aligned}$$

其中

$$\langle A, B \rangle^\circ \equiv \frac{\langle 2^3\chi | A | 2^1\chi \rangle \langle 2^1\chi | B | 2^3\chi \rangle}{E(2^3\chi) - E(2^1\chi)}. \quad (36)$$

对于 2^3P_J 态, 根据其中间态的对称性, $E_{\text{sec}}^{(6)}$ 的中间态为 ^3P , ^1P , ^3D , ^1D 和 ^3F , 计算公式如下:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{sec}}^{(6)}(2^3\text{P}_J) = & C_{36}^1 \left[E_{^3\text{P}}^{(6)}(2^3\text{P}_J) + (1 + a_e) E_{^1\text{P}}^{(6)}(2^3\text{P}_J) \right. \\
 & \left. + E_{^3\text{D}}^{(6)}(2^3\text{P}_J) + E_{^1\text{D}}^{(6)}(2^3\text{P}_J) + E_{^3\text{F}}^{(6)}(2^3\text{P}_J) \right]. \quad (37)
 \end{aligned}$$

其中, 与 $E_{\text{sec}}^{(6)}$ 相关的角动量算符为 $I^i S^i$, $I^i L^i$, $I^i S^j \{L^i L^j\}$, $I^i L^j \{S^i S^j\}$. 然而, 对于 $E_{\text{hfs}}^{(6)}$, 有 $I^i S^i$, $I^i L^i$, $I^i S^j \{L^i L^j\}$, $I^i L^j \{S^i S^j\}$, $\{I^i I^j\} \{S^i S^j\}$, $\{I^i I^j\} \{L^i L^j\}$, $S^i L^j \{I^i I^j\}$ 和 $\{I^i I^j\} \{S^m S^n\} \{L^k L^l\} \}^{ij}$. 因此, (37) 式中的每一部分贡献如下:

$$\begin{aligned}
 E_{^3\text{P}}^{(6)}(2^3\text{P}_J) = & \langle P', G' \rangle \langle 2I^i S^i \rangle + \langle \mathbf{P}, \mathbf{G} \rangle \langle I^i L^i \rangle + \langle \hat{P}, G \rangle \left\langle -\frac{6}{5} I^i S^j \{L^i L^j\} \right\rangle + \langle \mathbf{P}, \mathbf{G} \rangle \left\langle \frac{2}{3} I^i L^i + I^i L^j \{S^i S^j\} \right\rangle \\
 & + \langle P, \hat{G} \rangle \left\langle -\frac{3}{5} I^i S^j \{L^i L^j\} \right\rangle + \langle \mathbf{P}, \mathbf{G} \rangle \left\langle \frac{1}{3} I^i S^i + \frac{1}{2} I^i S^j \{L^i L^j\} \right\rangle + \langle \mathbf{P}, \hat{G} \rangle \left\langle -\frac{3}{10} I^i L^j \{S^i S^j\} \right\rangle \\
 & + \langle \hat{P}, \mathbf{G} \rangle \left\langle -\frac{1}{3} I^i L^i + \frac{9}{20} I^i S^j \{L^i L^j\} - \frac{1}{20} I^i L^j \{S^i S^j\} \right\rangle \\
 & + \langle \hat{P}, \hat{G} \rangle \left\langle \frac{1}{5} I^i S^i - \frac{21}{100} I^i S^j \{L^i L^j\} - \frac{27}{200} I^i L^j \{S^i S^j\} \right\rangle, \quad (38)
 \end{aligned}$$

$$E_{^1\text{P}}^{(6)}(2^3\text{P}_J) = \langle P_A, \mathbf{G}_A \rangle \left\langle \frac{1}{3} I^i L^i - I^i L^j \{S^i S^j\} \right\rangle + \langle \hat{P}_A, \mathbf{G}_A \rangle \left\langle -\frac{1}{6} I^i L^i + \frac{9}{20} I^i S^j \{L^i L^j\} + \frac{1}{20} I^i L^j \{S^i S^j\} \right\rangle, \quad (39)$$

$$\begin{aligned}
 E_{3D}^{(6)}(2^3P_J) = & \langle \mathbf{P}, \mathbf{G} \rangle \left\langle \frac{2}{3} I^i S^i - \frac{1}{5} I^i S^j \{L^i L^j\} \right\rangle + \langle \mathbf{P}, \hat{G} \rangle \left\langle -\frac{3}{5} I^i L^j \{S^i S^j\} \right\rangle \\
 & + \langle \hat{P}, \mathbf{G} \rangle \left\langle -\frac{2}{3} I^i L^i - \frac{3}{10} I^i S^j \{L^i L^j\} - \frac{1}{10} I^i L^j \{S^i S^j\} \right\rangle \\
 & + \langle \hat{P}, \hat{G} \rangle \left\langle \frac{2}{9} I^i S^i + \frac{7}{30} I^i S^j \{L^i L^j\} - \frac{1}{10} I^i L^j \{S^i S^j\} \right\rangle, \quad (40)
 \end{aligned}$$

$$E_{1D}^{(6)}(2^3P_J) = \langle \hat{P}_A, \mathbf{G}_A \rangle \left\langle -\frac{1}{3} I^i L^i - \frac{3}{10} I^i S^j \{L^i L^j\} + \frac{1}{10} I^i L^j \{S^i S^j\} \right\rangle, \quad (41)$$

$$E_{3F}^{(6)}(2^3P_J) = \langle \hat{P}, \hat{G} \rangle \left\langle \frac{1}{3} I^i S^i - \frac{1}{10} I^i S^j \{L^i L^j\} + \frac{3}{10} I^i L^j \{S^i S^j\} \right\rangle. \quad (42)$$

同理, 对于超精细结构劈裂的二阶微扰 $E_{\text{hfs}}^{(6)}$ 有

$$\begin{aligned}
 & E_{\text{hfs}, 1P}^{(6)}(2^3P_J) \\
 = & C_{56}^2 \left\{ \langle P_A, P_A \rangle^\circ \left\langle -\frac{1}{2} I^i S^i - \{I^i I^j\} \{S^i S^j\} \right\rangle + \langle P_A, \hat{P}_A \rangle^\circ \left\langle -\frac{3}{10} I^i S^j \{L^i L^j\} - \frac{2}{5} \{I^i I^j\} \{L^i L^j\} \right. \right. \\
 & - \frac{6}{5} \{I^i I^j\} \{S^m S^n\} \{L^k L^l\} \}^{ij} \rangle + \langle \hat{P}_A, \hat{P}_A \rangle^\circ \left\langle \frac{1}{20} I^i S^i - \frac{3}{40} I^i L^i + \frac{21}{200} I^i S^j \{L^i L^j\} - \frac{9}{200} I^i L^j \{S^i S^j\} \right. \\
 & \left. \left. - \frac{1}{50} \{I^i I^j\} \{S^i S^j\} - \frac{7}{100} \{I^i I^j\} \{L^i L^j\} + \frac{9}{200} S^i L^j \{I^i I^j\} + \frac{3}{50} \{I^i I^j\} \{S^m S^n\} \{L^k L^l\} \right\}^{ij} \right\}. \quad (43)
 \end{aligned}$$

2.2 QED 修正和核效应

这部分将重点讨论 QED 及核效应对超精细结构劈裂的贡献. $m\alpha^6$ 阶 QED 修正的有效算符为

$$H_{\text{QED}}^{(6)} = Z\alpha^2 \left(\ln 2 - \frac{5}{2} \right) H_{\text{hfs}}^Q, \quad (44)$$

其中 $H_{\text{hfs}}^Q = C_{34}^1 \frac{4\pi Z}{3} [\delta^3(\mathbf{r}_1) + \delta^3(\mathbf{r}_2)] (\mathbf{I} \cdot \mathbf{S})$. 对于更高阶的 $m\alpha^7$ 阶 QED 修正, 由于其贡献极为微弱, 因此在这里采用类氢原子的近似方法进行处理^[30,43]:

$$\begin{aligned}
 & H_{\text{QED}}^{\text{ho}}(1s) \\
 = & \left\{ \frac{\alpha}{\pi} (Z\alpha)^2 \left[-\frac{8}{3} \ln Z\alpha (\ln Z\alpha - 0.8009) + 16.9038 \right] \right. \\
 & \left. + 0.771652 \frac{\alpha^2}{\pi} (Z\alpha) \right\} H_{\text{hfs}}^Q, \quad (45)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & H_{\text{QED}}^{\text{ho}}(2s) \\
 = & \left\{ \frac{\alpha}{\pi} (Z\alpha)^2 \left[-\frac{8}{3} \ln Z\alpha (\ln Z\alpha + 0.4378) + 11.3522 \right] \right. \\
 & \left. + 0.771652 \frac{\alpha^2}{\pi} (Z\alpha) \right\} H_{\text{hfs}}^Q. \quad (46)
 \end{aligned}$$

通过采用加权平均近似^[44,45], 可以得到两电子态的相应项:

$$H_{\text{QED}}^{\text{ho}}(1s2s) = \frac{H_{\text{QED}}^{\text{ho}}(1s) + H_{\text{QED}}^{\text{ho}}(2s)/8}{1 + 1/8}. \quad (47)$$

超精细结构劈裂中的核效应主要源于原子核的电磁半径和电四极矩两方面的贡献, 其中电磁半径的贡献为

$$H_{\text{nucl}} = -2ZR_{\text{em}} H_{\text{hfs}}^Q, \quad (48)$$

其中 R_{em} 即为电磁半径, 也即 Zemach^[46] 在 1956 年提出的 Zemach 半径, 其定义如下:

$$R_{\text{em}} = \int d^3r d^3r' \rho_e(r) \rho_m(r') |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, \quad (49)$$

其中 $\rho_e(r)$ 表示原子核的电荷分布密度, $\rho_m(r')$ 表示原子核的磁偶极矩密度分布.

在原子的超精细劈裂中, 与原子核自旋张量算符有关的核电四极矩 Q_d 的贡献为^[47]

$$H_{\text{eqm}} = \frac{Q_d}{2} I^i I^j \left[\frac{1}{r_1^3} \left(\delta^{ij} - 3 \frac{r_1^i r_1^j}{r_1^2} \right) + \frac{1}{r_2^3} \left(\delta^{ij} - 3 \frac{r_2^i r_2^j}{r_2^2} \right) \right]. \quad (50)$$

2.3 单-三混合效应

在上述计算中, 仅选择了需要计算的态, 而其他态的贡献则通过微扰方法加以考虑. 然而, 对于 2^1P_1 与 2^3P_1 之间产生的单-三混合 (singlet-triplet mixing) 效应, 由于其贡献显著, 微扰计算的结果可能不够理想. 更为精确的做法是将 2^1P_1 态纳入作用空间, 然后进行整体对角化^[27] 以考虑

其贡献. 因此, 对于单-三混合效应 $2^1P_1-2^3P_1$, 本文将采用两种不同的方法进行分析. 方法 1: 仅在 2^3P_J 的空间内进行对角化, 并使用微扰理论将 $2^1P_1-2^3P_1$ 的混合效应处理至二阶. 方法 2: 通过将 2^1P_1 态纳入来扩展 2^3P_J 空间, 并对扩展后的矩阵进行对角化.

在不考虑超精细结构的情况下, 通过二阶微扰理论计算得到的能量可以表示为

$$E(2^3P_1) = E_0 + X, \quad (51)$$

其中 E_0 是未考虑 $2^1P_1-2^3P_1$ 混合效应的能量, X 则是通过微扰理论计算得到的 $2^1P_1-2^3P_1$ 混合效应的贡献:

$$X = \frac{|\langle 2^3P | H_{\text{mix}} | 2^1P \rangle|^2}{E(2^3P) - E(2^1P)}. \quad (52)$$

然而, 随着 Z 或 L 的增加, 高阶微扰修正的影响将变得显著. 因此, 在计算中可以考虑减去 X 的贡献, 并用通过方法 2 获得的 2^1P_1 态的贡献 δ 进行替换. 这里 δ 是通过对 $2^3P_1, 2^1P_1$ 空间中的哈密顿矩阵进行对角化所获得的. 由此

$$\tilde{E}(2^3P_1) = E_0 + X - \frac{|\langle 2^3P | H_{\text{mix}} | 2^1P \rangle|^2}{E(2^3P) - E(2^1P)} + \delta. \quad (53)$$

利用等式 $E = E_0 + X$, (53) 式可以重写为

$$\tilde{E} = E - X + \delta. \quad (54)$$

因此, 在考虑超精细结构的情况下, 能级 1 和能级 2 之间的能量偏移为

$$\delta\tilde{E}_{12} = \delta E_{12} - (X_1 - X_2) + \delta_1 - \delta_2. \quad (55)$$

重新定义这两种方法的之差, 有

$$\delta_{12} = -(X_1 - X_2) + \delta_1 - \delta_2. \quad (56)$$

至此, 得到了处理 $2^1P_1-2^3P_1$ 混合效应的两种方法之间的差异. 通过在微扰理论中替换这一差异值, 可以获得更为精确的结果.

3 锂离子光谱精密测量

图 2 展示了 Li^+ 的能级结构示意图. 在实验中, 所测量的跃迁为 2^3S-2^3P , 其中 2^3S 是一个亚稳态, 寿命为 $59 \text{ s}^{[10]}$, 该亚稳态与基态 1^1S_0 之间的能级间隔约为 20 nm . 因此, 难以通过传统的光泵手段将离子制备至 2^3S 态. 由此可见, 测量 2^3S-2^3P 跃迁面临的挑战不仅在于离子的精密操控和测量, 还包括 Li^+ 亚稳态的产生. 为此, 本团队采用电子

轰击的方法实现了亚稳态离子的制备. 同时, 使用饱和荧光光谱技术对 $^7\text{Li}^+$ 离子的超精细结构劈裂进行了测量, 并利用光学 Ramsey 光谱方法进一步开展了 $^6\text{Li}^+$ 离子的超精细结构劈裂测量.

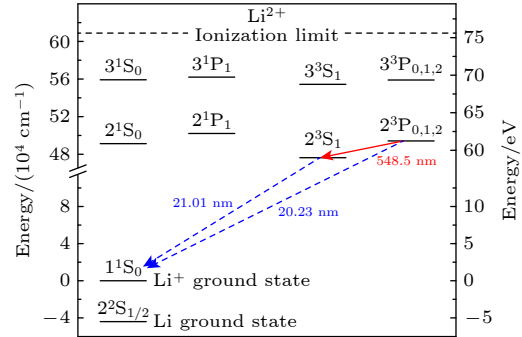


图 2 Li^+ 能级图. 图中仅列出了最低的几个 S 和 P 态能级, 并取 Li^+ 的基态 1^1S_0 作为能级参考点

Fig. 2. Energy level diagram of Li^+ . Only a few of the lowest S and P states are displayed, with the ground state 1^1S_0 of Li^+ designated as the reference point for energy levels.

3.1 亚稳态 Li^+ 离子源

为了解决亚稳态 Li^+ 的制备难题, 我们团队搭建了一套基于电子轰击的 2^3S_1 亚稳态 Li^+ 离子源系统^[48], 如图 3 所示. 该系统主要由电子枪、原子炉和离子透镜三部分组成. 离子源系统由两台磁悬浮分子泵维持高真空状态, 离子-激光相互作用区域的真空度达到 $1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$. 此外, 为了降低杂散光带来的噪声对激光光谱测量的影响, 离子-激光相互作用区域内腔壁均喷涂高吸光材料. 电子枪采用六硼化镧 (LaB_6) 晶体作为阴极, 阴极产生的电子通过阳极引出后沿水平方向传输, 同时在水平方向上由螺线管线圈产生约数百 Gauss 的磁场以实现电子束的聚焦. 为了对电子束进行更精细的控制, 在与电子束传输方向垂直的两个维度上额外配置了磁场线圈, 以调节电子束的方向. 原子炉位于系统下方, 炉体采用不锈钢材料制成, 体积为 3 mL , 可容纳约 1.6 g 的金属锂样品. 炉体外围布置陶瓷隔绝的钽丝, 用于加热炉体以产生样品蒸气, 样品蒸气沿朝上的喷口喷出, 并与电子束碰撞. 随后产生的 Li^+ 离子被加速引出电离区域, 经过离子透镜的聚焦和准直后形成稳定的离子束流. 最终, Li^+ 离子束流强度可达 800 nA , 稳定输出时间超过 $250 \text{ h}^{[48]}$. 在 ^7Li 光谱测量中, 所用样品为自然丰度的锂单质 (^7Li 丰度约为 92.5%), 而在 ^6Li 光谱测量

中, 样品为丰度达到 98% 的同位素 ${}^6\text{Li}$ 单质. 样品的熔点为 $180.5\text{ }^\circ\text{C}$. 锂蒸气原子在垂直喷出后与电子束发生碰撞, 在电子束的轰击下, 产生的 Li^+ 离子中约有 1% 的离子处于亚稳态 2^3S_1 能级.

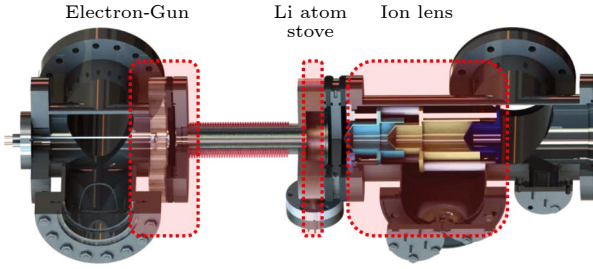


图 3 Li^+ 离子束源装置图

Fig. 3. Schematic of Li^+ ion beam source.

3.2 饱和荧光光谱方法测量 ${}^7\text{Li}^+$ 离子超精细劈裂

在基于原子(离子)束流或热原子云的光谱实验中, 样品原子的温度通常处于室温或更高, 这导致所观测到的跃迁谱线受到显著的多普勒展宽影响. 为了消除多普勒效应, 可以采用饱和荧光光谱的原子光谱测量技术. 该技术利用两束传播方向相反且频率相同的激光, 通过精确选择与这两束激光同时共振且具有特定运动速度的部分原子进行光谱探测. 这样得到的谱线不再受到原子速度分布引起的多普勒展宽影响, 从而显著提高了原子束流或热原子云中谱线测量的精度. 在 ${}^7\text{Li}^+$ 离子光谱实验中, 尽管采用静电透镜抑制了离子的径向速度, 使得径向离子温度约为 1.3 K , 但相应的径向探测光谱仍然展宽至数百 MHz. 此外, 谱线对激光与离子束之间的夹角极为敏感, 这使得准确确定谱线中心变得困难. 因此, 本实验中引入了饱和荧光光谱技术^[48]. 在饱和光谱中, 假设 ω_0 为上下能级的共振频率, ω 为探测光的频率, 由于两束光与离子束反向作用, 那么当 $\omega \neq \omega_0$ 时, 入射光和反射光相对于某一速度的粒子存在反向的多普勒频移, 即入射光被速度分量为 $v_z = \frac{\omega_0 - \omega \pm \gamma_s/2}{k}$ 的粒子吸收, 而反射光则被速度分量为 $v_z = \frac{-(\omega_0 - \omega \pm \gamma_s/2)}{k}$ 的粒子吸收. 当 $\omega = \omega_0$ 时, 两束光都被速度分量为 $v_z = \pm \frac{\gamma_s}{2k}$ 的粒子吸收. 由于饱和效应的存在, 速度分量为 $v_z = \pm \frac{\gamma_s}{2k}$ 的粒子对光的吸收程度低于速度分量为 $v_z = \pm \frac{\omega_0 - \omega \pm \gamma_s/2}{k}$ 的粒子, 因此在 $\omega = \omega_0$ 时

会出现吸收系数的凹陷现象.

在吸收系数出现凹陷后, 激发至上能态的粒子数也相应减少, 导致上态向下自发辐射的荧光计数呈现出类似于吸收线型的 Lamb 凹陷特征. 这种现象在实验中通过光电倍增管 (PMT) 对荧光计数进行探测时得以观察, 从而获得随频率变化的谱线的 Lamb 凹陷特征. 与探测光的吸收功率变化相比, 使用 PMT 探测荧光的灵敏度更高.

3.2.1 实验方法

实验方案如图 4 所示. Li^+ 离子束由上述亚稳态离子源产生. 548 nm 激光是通过 1097 nm 光纤激光器 (Y10, NKT Photonics) 倍频得到的, 并通过波长计 (WS-7, HighFinesse) 实现激光的稳频. 同时, 548 nm 激光的频率由参考氢钟 (CHI-75A, Kvarz) 的飞秒光梳进行实时测量. 荧光探测系统由光电倍增管 (PMT, 9893, ET Enterprises) 和成像透镜组构成.

在实验中, 548 nm 激光器发出的光通过 AOM-Double-Pass 光路进行移频, 并分为两路光束, 这两束光反向重叠并同时与离子束垂直作用. 两路光束分别经过两个型号完全一致的 AOM 进行快速光开关调控. 在整个光谱扫描过程中, 通过一个三重嵌套的扫描时序实现了纯净、无多普勒背景的 Lamb 凹陷信号, 如图 5(a) 所示, 谱线的整体线宽约为 50 MHz . 通过对测得的 Lamb 凹陷信号的线形进行拟合, 可以确定谱线的中心频率. 在此过程中, 实验测量的是离子的超精细结构劈裂, 仅需测量 2^3S_1 态某一超精细能级与不同的 2^3P_J 态超精细能级之间的频率差. 例如, 在测量 2^3P_2 , $F = 1/2 - 3/2$ 的劈裂时, 实际上是测量 2^3S_1 , $F = 1/2$ 与 2^3P_2 , $F = 1/2$ 和 2^3S_1 , $F = 1/2$ 与 2^3P_2 , $F = 3/2$ 之间的跃迁频率差. 通过不断重复此过程, 获得了 2^3P_2 , $F = 1/2 - 3/2$ 劈裂测量的数据分布及其高斯拟合, 如图 5(b) 和图 5(c) 所示. 该统计分布表明, 超精细劈裂测量的统计误差约为 61 kHz , 且数据分布符合正态分布.

3.2.2 误差分析

在饱和荧光光谱实验中, 影响测量结果的系统不确定度主要包括 Doppler 效应、Zeeman 效应、激光功率和量子干涉等因素. Doppler 效应分为一阶和二阶, 其中一阶 Doppler 效应引起的误差源于

两束光之间的夹角, 通过精确调节两束光的重合度, 该夹角可以控制在 $25 \mu\text{rad}$ 内, 导致的不确定度在 kHz 水平. 而二阶 Doppler 效应引起的误差则来源于离子束的运动. 根据离子束能量的不确定度 (约为几个 eV), 可以估算由二阶 Doppler 效应产生的 2^3S_1 和 2^3P_J 态的超精细劈裂的不确定度在 1 kHz 之下.

对于激光功率引起的误差, 本实验通过多次测量探测激光在不同功率下的频率, 结果未发现明显的功率相关性. 因此, 依据 Artoni 等^[49] 的分析, 给出了 11 kHz 的不确定度上限.

对于激光频率测量误差, 由于采用了参考氢钟的光梳进行频率的实时监测, 因此该项误差主要受限于氢钟的性能. 在实验中, 氢钟信号的秒稳定度约为 1×10^{-11} , 因此估算得出光频测量误差为 5 kHz. 实验测量显示离子与激光作用区域的剩余

磁场约为 0.39 Gs ($1\text{Gs} = 10^{-4} \text{ T}$). 在这一磁场下, Zeeman 劈裂小于谱线的自然线宽, 这会导致实际测量谱线的展宽. 当线偏振光与离子相互作用时, 谱线仅会出现对称分裂, 因此不会影响谱线的中心位置; 而只有当圆偏振光与离子相互作用时, 才会导致谱线的不对称展宽. 经过评估, 相应激光的线偏度约为 99%, 由此可估算一阶和二阶 Zeeman 效应引起的误差也在 kHz 量级.

在饱和荧光光谱实验中, 最大的系统误差来源于量子干涉效应. 在多能级系统的光谱测量实验中, 如果将目标光谱简单地视为两能级系统进行处理, 量子干涉效应将导致谱线中心偏移. 可以简单理解为: 当离子处于基态时, 探测光与待测激发态发生共振激发, 存在一定概率将离子激发到待测激发态的邻近态. 因此, 在测量激发态的自发辐射荧光时, 同时会测量到待测激发态及其邻近态到基态

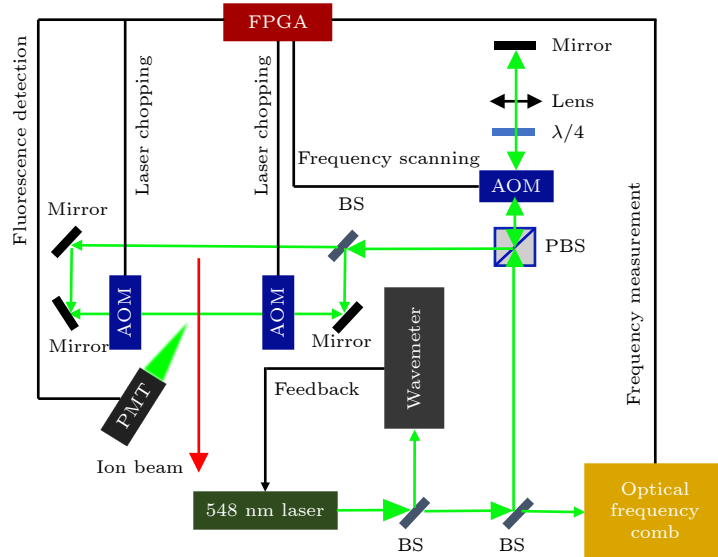


图 4 饱和荧光光谱方案示意图^[33]

Fig. 4. Schematic of the saturated fluorescence spectroscopy setup^[33].

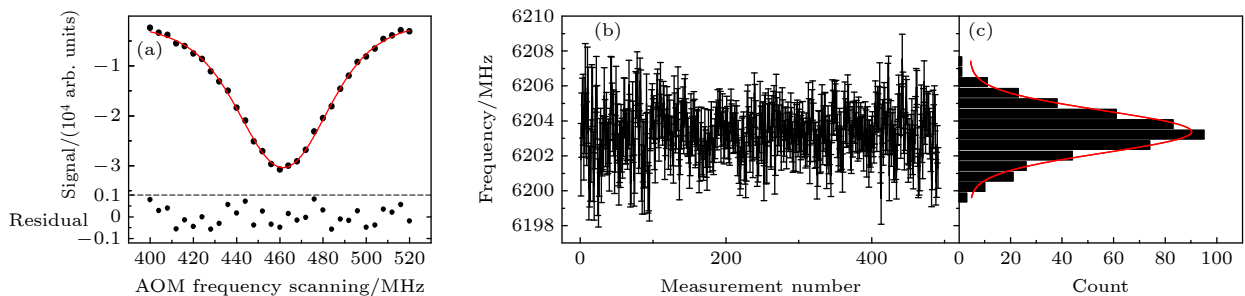


图 5 $^7\text{Li}^+$ 离子 2^3P_2 态中 $F = 1/2$ 和 $F = 3/2$ 的超精细劈裂测量^[33] (a) 纯净的 Lamb 凹陷信号及其 Voigt-Fano 线形拟合; (b) 测量值的统计分布; (c) 测量数据的直方图

Fig. 5. Measurement of the hyperfine splitting of the 2^3P_2 state for $^7\text{Li}^+$ between $F = 1/2$ and $F = 3/2$ ^[33]: (a) The pure Lamb dip signal and its Voigt-Fano line shape fitting; (b) statistical distribution of the measured values; (c) histogram of the measurement data.

的自发辐射荧光, 而无法区分发出荧光的上态来源. 这两个作用通道之间的干涉过程会使测量的荧光谱线偏离预期的单通道共振荧光谱, 从而导致对某一共振能级的测量结果偏移. 该量子干涉过程中的偏移量与探测激光的线偏振角度呈现三角函数关系^[50], 这一现象在氢、锂等原子的光谱实验中得到了证实^[50,51]. 为了消除量子干涉效应, 选择合适的线型函数拟合光谱线型是一个重要的方法. 我们团队采用了 Fano-Voigt 函数替代高斯函数进行光谱线形的拟合^[51]. 通过 Fano-Voigt 函数拟合得到的结果作为中心值, 而高斯函数拟合与 Fano-Voigt 函数拟合之间的差值则代表量子干涉效应引起的误差.

通过逐一考虑上述各个可能的系统误差项, 我们获得了 ${}^7\text{Li}^+$ 的超精细结构劈裂数据. 以 2^3P_2 态中 $F = 3/2$ 和 $F = 5/2$ 之间的劈裂为例, 光谱测量误差汇总见表 1. 其中最大的误差来源于统计误差和量子干涉效应.

表 1 Li^+ 离子 2^3P_2 态中 $F = 3/2$ 和 $F = 5/2$ 之间超精细劈裂误差表, 单位为 kHz^[33]

Table 1. Uncertainty budget for the hyperfine splitting between $F = 3/2$ and $F = 5/2$ in 2^3P_2 of Li^+ , in kHz^[33].

误差来源	$\delta\nu$
统计误差	44
1阶Doppler效应	< 1
2阶Doppler效应	< 1
激光功率	11
激光频率测量	5
Zeeman效应	1
量子干涉效应	27
总误差	53

3.3 光学 Ramsey 光谱方法测量 ${}^6\text{Li}^+$ 离子超精细劈裂

为了进一步减小谱线线宽的影响, 降低测量不确定度, 采用了多光束的 Ramsey 光谱测量 Li^+ 离子超精细结构劈裂. 该方案增加了离子-激光相互作用次数, 压窄了谱线线宽, 也降低所需激光的功率, 进一步将 Li^+ 离子 2^3S_1 和 $2^3\text{P}_{1,2}$ 态超精细结构劈裂测量不确定度降低到了 10 kHz 量级.

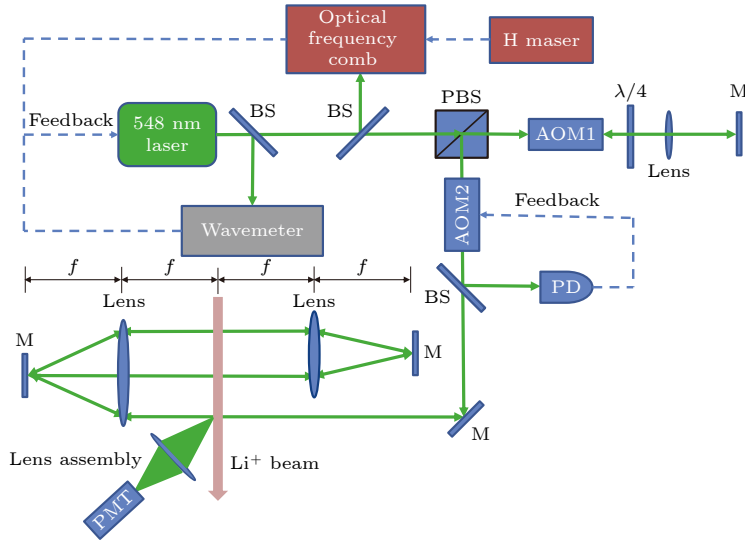
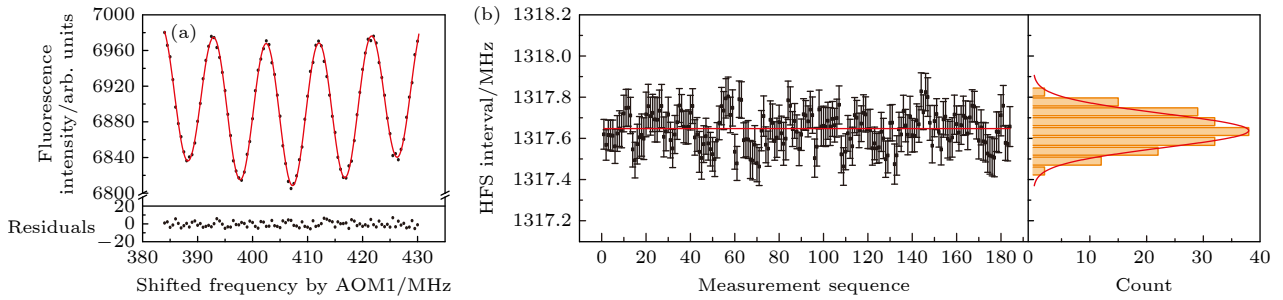
3.3.1 实验方法

Ramsey 提出了采用分离场方法降低光谱线宽并应用于分子光谱实验中^[52]. 光学 Ramsey 光谱

是 Ramsey 方法从射频域向光频域的推广. 光学 Ramsey 分离场可以分为时域分离和空间分离. 时域分离需要采用脉冲光依次与囚禁原子或者离子相互作用, 空间分离为离子/原子依次与不同空间位置的场进行相互作用. 在本团队的离子/原子束装置中采用空间分离的连续光实现 Ramsey 光谱. 实验装置如图 6 所示, Li^+ 离子先后垂直穿过 3 个等间距的驻波场区域. 类似激光形式的马赫-曾德尔干涉仪, Ramsey 光谱方法基于离子-激光相互作用实现离子束的分束、反射和合束. 最终在激光场末端, 通过光电倍增 (PMT) 收集离子自发辐射荧光观测 Ramsey 干涉条纹. 同饱和荧光光谱方案一样, 实验中使用的 548 nm 激光是 1097 nm 光纤激光通过倍频、功率放大后得到的. 为了构建等间距的激光驻波, 这里利用两个猫眼结构 (由一个反射镜和一个 500 mm 焦距的透镜组成) 来回反射入射光, 通过平移透镜位置来控制驻波场之间的间距. 激光频率以不同的反馈周期数字参考于一台高精度波长计和一台飞秒光梳上^[53], 同时该飞秒光梳参考于一台氢钟, 也用于测量激光的绝对频率. 此外, 通过 PI 反馈电路锁定激光功率. 光路中的 AOM Double Pass 结构用于扫描激光频率. 光谱实例如图 7(a) 所示, Ramsey 干涉条纹叠加了一个 Lamb 凹陷本底, 其中心条纹线宽约 5 MHz. 对于 $2\text{S} \rightarrow 2\text{P}$ 跃迁绝对频率来说, 直接对光谱进行线型拟合获得光谱中心频率即可. 但是为了获得超精细结构劈裂, 需要进行两次不同跃迁的测量. Li^+ 离子 $2^3\text{S}_1, 2^3\text{P}_{1,2}$ 态超精细结构劈裂在 10 GHz 左右, 实验中在完成一次跃迁光谱测量后将激光器种子源频率调到另一个跃迁共振频率附近再进行下次测量. 以 ${}^6\text{Li}^+$ 离子超精细结构劈裂 ${}^3\text{P}_2^{2-3}$ 为例, 为获得该劈裂值, 实验上需要测量得到 ${}^3\text{S}_1^{F=2} \rightarrow {}^3\text{P}_2^{F=2}$ 和 ${}^3\text{S}_1^{F=2} \rightarrow {}^3\text{P}_2^{F=3}$ 两个光学跃迁频率 ν_{2-2} 和 ν_{2-3} , 而 ${}^3\text{P}_2^{2-3}$ 的超精细劈裂即为 $\nu_{2-3} - \nu_{2-2}$. 图 7(b) 展示了 ${}^3\text{P}_1^{0-1}$ 劈裂值的统计分布及其直方图, 直接对数据集进行统计分析可以得到其平均值及统计误差. 通过相同的测量方案可以得 ${}^6\text{Li}^+$ 离子其他超精细结构劈裂值.

3.3.2 误差分析

与饱和荧光光谱实验类似, 影响测量结果系统不确定度的主要因素包括 Doppler 效应、Zeeman 效应、激光功率等. 在饱和吸收光谱工作中, 测量

图6 Li^+ 离子 Ramsey 光谱实验装置图^[35]Fig. 6. Schematic of the experimental setup for the Ramsey spectroscopy of Li^+ ion^[35].图7 $^6\text{Li}^+$ 离子超精细结构劈裂 3P_1^{0-1} 的测量^[35] (a) 某条跃迁的单次 Ramsey 光谱, 红实线表示由高斯函数与正弦函数乘积构成的线型对实验数据的拟合; (b) $^6\text{Li}^+$ 离子超精细结构劈裂 3P_1^{0-1} 的实验结果Fig. 7. Measurement of the 3P_1^{0-1} interval in $^6\text{Li}^+$ ^[35]: (a) Ramsey spectrum from a single scan of one of the measured transitions. The solid red line is an experimental data fit to a Gaussian-damped sinusoidal function. Residuals of the fit are shown in the lower panel. (b) Experimental results for the 3P_1^{0-1} interval of $^6\text{Li}^+$.

精度主要受限于统计不确定度以及量子干涉等因素^[33]. 在光学 Ramsey 光谱测量 $^6\text{Li}^+$ 超精细结构劈裂实验中, 进一步改进了这些主要不确定度项. 此外, Stark 效应、碰撞效应等因素造成的误差远小于 1 kHz, 在当前精度下可以忽略不计. $^6\text{Li}^+$ 离子 3S_1 和 $3\text{P}_{1,2}$ 态涉及到的所有超精细结构劈裂具有相同的物理效应, 其总的测量不确定度略有差异, 但均在 10 kHz 量级.

Doppler 效应: 相向传播的激光与离子束相互作用时产生的相反效应. 驻波激光场可以被视为由完全重合、方向相反的激光束组合而成. 因此, Ramsey 光谱能够消除 Doppler 效应引起的误差. 同时, 在超精细结构劈裂测量方案中, Doppler 效应对于需要测量的两个光频跃迁是共模误差, 可以进一步相互抵消. 然而, 在实际测量过程中, 不同

光束之间不可避免地存在非平行度, 以及测量过程中光路的微小变化会导致一定程度的测量不确定度. 为了评估不同光束之间的平行度, 基于迈克耳孙干涉仪对猫眼结构反射镜进行评估, 确保反射光和入射光的角度偏差小于 1×10^{-5} rad. 经计算, 由 Doppler 效应引起的一阶和二阶误差分别小于 4 kHz 和 1 kHz. 这种不确定度在多次统计平均过程中将进一步降低.

量子干涉效应: 与饱和吸收光谱实验类似, 量子干涉效应在 Ramsey 光谱方案中仍然存在. 在 Li^+ 离子光学 Ramsey 光谱实验中, 对 $^6\text{Li}^+$ 超精细结构劈裂 3P_1^{1-2} 进行了不同探测激光偏振角度下的测量. 如图 8(a) 所示, 当使用高斯函数拟合光谱信号时, 谱线中心相对于激光偏振存在依赖效应. 然而, 用 Fano-Voigt 函数替代高斯函数拟合光谱信号则

明显消除了这种依赖效应, 如图 8(b) 所示. 该实验结果验证了利用 Fano-Voigt 函数消除量子干涉效应的有效性. 在其他超精细结构劈裂测量中, 直接应用了该函数拟合实验光谱. 采用保守评估, 将该 Fano-Voigt 函数处理 $^3\text{P}_1^{1-2}$ 超精细结构劈裂的数据分布限值作为消除量子干涉效应后的剩余不确定度, 约为 8 kHz.

激光功率: 实验发现, 光学 Ramsey 光谱所需的探测光功率仅为饱和荧光光谱方案的三分之一, 同时降低了统计不确定度和中心条纹线宽一个数量级. 这使得能够更加精细地探究超精细劈裂测量结果是否依赖于激光功率. 实验中, 在 5—20 mW 功率范围内多次测量 $^6\text{Li}^+$ 离子的超精细结构劈裂 $^3\text{S}_1^{1-2}$, 并通过线性函数对数据进行拟合, 结果显示没有明显的功率频移. 最终, 通过将数据外推至零功率, 取其 1σ 线性拟合置信区间评估功率参数对实验结果造成的不确定度, 结果为 5 kHz. 由于其他超精细结构劈裂测量采用相同的 10 mW 探测功率, 因此对于这些测量同样取 5 kHz 作为不确定度. 此外, 考虑到 ac Stark 效应和激光功率的相关性, 评估了 ac Stark 效应引起的频移远小于

1 kHz, 并将此效应包含在功率变化引起的中心频率变化评估中, 因此在当前精度下不再予以考虑.

Zeeman 效应: 在磁场环境下, 能级会发生分裂. 以跃迁 $2^3\text{S}, F, m_F \rightarrow 2^3\text{P}, F', m_{F'}$ 为例, Zeeman 频移可以表示为 $\delta\nu = (g_{F'}m_{F'} - g_Fm_F)\mu_B B_{\text{ext}}$, 其中 $g_{F'}, m_{F'}, g_F, m_F$ 分别代表上下能级的 g 因子和磁量子数, μ_B 是玻尔磁子, B_{ext} 是外加磁场强度. 在实验中, 未对系统进行磁屏蔽, 离子所在区域的磁场约为 0.3 Gs. 类似于饱和荧光光谱实验, 实验中探测光通过高消光比偏振分光棱镜后转变为线偏振光. 考虑到后续激光可能经过光学元件导致圆极化偏振成分存在, 通过偏振分析仪在三个不同位置的光路上测量激光的椭圆偏度, 结果为 $0.64(\pm 0.25)^\circ$, 对应的 Stokes 参数为 $S_3/S_0 = 0.022(9)$. 取 Stokes 参数为 0.03, 则线性偏振光中的圆偏振成分导致的谱线中心不确定度在 kHz 量级.

表 2 中列出了 $^6\text{Li}^+$ 离子 2^3S_1 和 $2^3\text{P}_{1,2}$ 的所有超精细劈裂测量不确定度. 统计不确定度已经降至 10 kHz 以下, 而各项系统不确定度也均小于 10 kHz. 目前, 主要的系统误差来源于对 Zeeman 效应和量子干涉的评估误差.

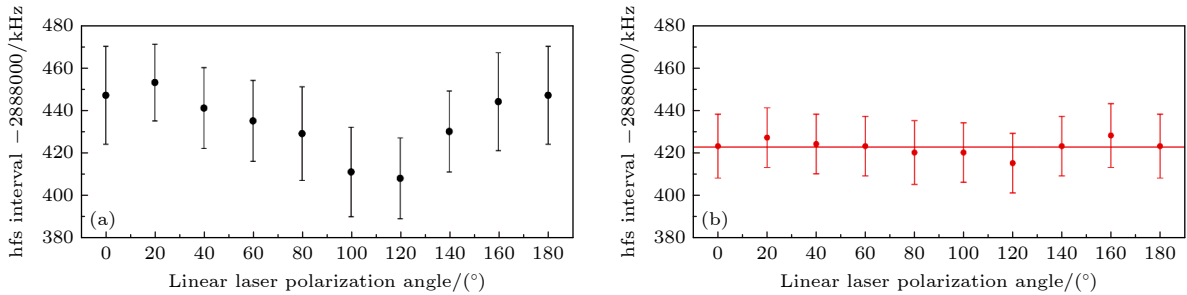


图 8 $^6\text{Li}^+$ 离子超精细结构劈裂 $^3\text{P}_1^{1-2}$ 测量结果对激光相对于探测器极化角度的依赖. (a) 和 (b) 分别是通过高斯和 Fano-Voigt 函数拟合获得的数据

Fig. 8. Dependence of the measured hyperfine interval $^3\text{P}_1^{1-2}$ of $^6\text{Li}^+$ on laser polarization angle relative to the direction of the photodetector. (a) and (b) are obtained by fitting the envelope with a Gaussian and Fano-Voigt function, respectively.

表 2 $^6\text{Li}^+$ 离子 2^3S_1 和 $2^3\text{P}_{1,2}$ 态超精细劈裂测量值及误差, 单位 kHz^[35]

Table 2. The measured values and errors of the hyperfine splittings in the 2^3S_1 and $2^3\text{P}_{1,2}$ states of $^6\text{Li}^+$ ions, in units of kHz^[35].

误差来源	2^3S_1^{0-1}	2^3S_1^{1-2}	2^3P_1^{0-1}	2^3P_1^{1-2}	2^3P_2^{1-2}	2^3P_2^{2-3}
统计误差	3001783(6)	6003618(4)	1317652(6)	288423(4)	2858019(6)	4127891(4)
一阶Doppler效应	(3.5)	(3.5)	(3.5)	(3.5)	(3.5)	(3.5)
二阶Doppler效应	0.27(1)	0.54(3)	0.12(1)	0.26(1)	0.26(1)	0.37(2)
激光功率	(5.0)	(5.0)	(5.0)	(5.0)	(5.0)	(5.0)
Zeeman效应	(6.3)	(0.3)	(1.6)	(3.2)	(3.2)	(1.6)
量子干涉效应	(8)	(8)	(8)	(8)	(8)	(8)
总误差	3001783(13)	6003619(11)	1317652(12)	288423(11)	2858019(12)	4127891(11)

4 核结构参数的确定

综合 ${}^6\text{Li}^+$ 离子 2^3S_1 和 2^3P_J 态的超精细劈裂的理论计算与实验测量, 可以通过两者的比较定出原子核的 Zemach 半径. 表 3 和表 4 展示了 ${}^6\text{Li}^+$ 和 ${}^7\text{Li}^+$ 离子 2^3S_1 和 2^3P_J 态的超精细劈裂的实验测量与理论计算结果, 并与之前的结果进行了比较. 从表中可以看出, 饱和吸收和 Ramsey 光谱分别测量的 ${}^7\text{Li}^+$ 和 ${}^6\text{Li}^+$ 离子的结果不仅与 Kowalski 等 [11] 使用激光-微波光谱学和 Clarke 等 [28] 使用电光调制技术测量得到的结果相符, 且精度较之前的结果提高了一个量级以上, 不确定度为几十个 kHz.

在饱和吸收的研究中 [34], ${}^7\text{Li}^+$ 的超精细劈裂是通过饱和荧光光谱法测量的. 从 $2^3\text{S}_1^{1/2-3/2}$ 和 $2^3\text{S}_1^{3/2-5/2}$ 的劈裂中提取的 Zemach 半径分别为 3.33(7) fm 和 3.38(3) fm, 与核物理值 3.42(6) fm 相符合, 如表 5 所列. 然而, ${}^6\text{Li}$ 核的 Zemach 半径

是基于 Kowalski 等 [11]1983 年对 2^3S_1 态超精细劈裂的测量结果提取的. 其中 2^3S_1^{0-1} 和 2^3S_1^{1-2} 的超精细劈裂值分别确定为 2.40(16) fm 和 2.47(8) fm. 这些结果与核物理值 3.71(16) fm 存在显著差异, 超过 6 个标准差.

为了进一步确认这一差异, 我们采用 Ramsey 方法对 ${}^6\text{Li}^+$ 进行了光谱测量, 并从 2^3S_1^{0-1} 和 2^3S_1^{1-2} 的超精细劈裂中提取了新的 Zemach 半径, 分别为 2.40(4)(7) fm 和 2.44(1)(2) fm, 其中第一个不确定度来源于实验测量, 第二个则来源于高阶 QED 修正和核效应的评估. 因此, 我们将 2.44(2) fm 作为 ${}^6\text{Li}$ 核 Zemach 半径的推荐值, 其不确定度主要源自未计算的 $m\alpha^7$ 阶 QED 项. 尽管更新后的 Zemach 半径的精度显著提高, 但与核模型值之间的差异并未得到改善. 因此, 该结果进一步确认了 ${}^6\text{Li}$ 核的异常性. 详细比对见图 9.

根据 ${}^6\text{Li}$ 与 ${}^7\text{Li}$ 的核电四极矩的推荐值 $Q_d = -0.0806(6) \text{ fm}^2$ 和 $Q_d = -4.00(3) \text{ fm}^2$, 以及当时

表 3 ${}^6\text{Li}^+$ 离子 2^3S_1 和 2^3P_J 态的超精细劈裂, 单位 MHz [34,35]. 理论计算中使用的核电四极矩为 $-0.0806(6) \text{ fm}^2$ [54], Zemach 半径为 2.44(2) fm

Table 3. Hyperfine splittings in the 2^3S_1 and 2^3P_J states of ${}^6\text{Li}^+$, in MHz [34,35]. The nuclear electric quadrupole moment used in theory is $-0.0806(6) \text{ fm}^2$ [54] and the Zemach radius used is 2.44(2) fm.

	实验			理论		
	Kowalski et al. [11]	Clarke et al. [28]	Sun et al. [35]	Drake et al. [27]	Qi et al. [34]	Sun et al. [35]
2^3S_1^{0-1}	3001.780(50)	3001.83(47)	3001.782(18)	3001.765(38)		
2^3S_1^{1-2}	6003.600(50)	6003.66(51)	6003.620(8)	6003.614(24)		
2^3P_1^{0-1}		1316.06(59)	1317.647(40)	1317.649(46)	1317.732(31)	1317.736(15)
2^3P_1^{1-2}		2888.98(63)	2888.429(21)	2888.327(29)	2888.379(20)	2888.391(10)
2^3P_2^{1-2}		2857.00(72)	2858.028(27)	2858.002(60)	2857.962(43)	2857.972(21)
2^3P_2^{2-3}		4127.16(76)	4127.886(13)	4127.882(43)	4127.924(31)	4127.937(15)

表 4 ${}^7\text{Li}^+$ 离子 2^3S_1 和 2^3P_J 态的超精细劈裂, 单位 MHz [33,34]. 理论计算中使用的核电四极矩为 $-4.00(3) \text{ fm}^2$ [54], Zemach 半径为 3.38(3) fm

Table 4. Hyperfine splittings in the 2^3S_1 and 2^3P_J states of ${}^7\text{Li}^+$, in MHz [33,34]. The nuclear electric quadrupole moment used is $-4.00(3) \text{ fm}^2$ [54] and the Zemach radius used is 3.38(3) fm.

	实验			理论	
	Kötz et al. [11,23]	Clarke et al. [28]	Guan et al. [33]	Drake et al. [27]	Qi et al. [34]
$2^3\text{S}_1^{1/2-3/2}$	11890.018(40)	11891.22(60)	11890.088(65)	11890.013(38)	
$2^3\text{S}_1^{3/2-5/2}$	19817.673(40)	19817.90(93)	19817.696(42)	19817.680(25)	
$2^3\text{P}_1^{1/2-3/2}$	4237.8(10)	4239.11(54)	4238.823(111)	4238.86(20)	4238.920(49)
$2^3\text{P}_1^{3/2-5/2}$	9965.2(6)	9966.30(69)	9966.655(102)	9966.14(13)	9966.444(34)
$2^3\text{P}_2^{1/2-3/2}$	6203.6(5)	6204.52(80)	6203.319(67)	6203.27(30)	6203.408(95)
$2^3\text{P}_2^{3/2-5/2}$	9608.7(20)	9608.90(49)	9608.220(54)	9608.12(15)	9608.311(54)
$2^3\text{P}_2^{5/2-7/2}$	11775.8(5)	11774.04(94)	11772.965(74)	11773.05(18)	11773.003(55)

确定的 ${}^6\text{Li}$ 与 ${}^7\text{Li}$ 的 Zemach 半径 2.44(2) fm 和 3.38(3) fm, 我们计算了 2^3P_J 态的超精细劈裂, 见表 3 和表 4. 结果表明, 理论计算的 ${}^6\text{Li}^+$ 和 ${}^7\text{Li}^+$ 离子的值与 Drake 等的结果相符合, 并且均与当前的实验值符合. 此外, ${}^7\text{Li}^+$ 离子的理论值较之前的结果提高了一个量级.

值得一提的是, 基于我们的测量结果, Pachucki 等进一步分析了 2^3S_1 态的 $m\alpha^7$ 阶修正, 并更新了 ${}^6, {}^7\text{Li}$ 的 Zemach 半径. 相应的方法简述如下: 对于 2^3S_1 态, 由于核四极矩的贡献为零, 超精细劈裂 [27,30,55] 可以表示为

$$E_{\text{hfs}}(2^3\text{S}_1) = E_F(1 + \delta_{\text{HO}}), \quad (57)$$

表 5 通过 2^3S_1 态的超精细劈裂确定的 Zemach 半径, 单位 fm

Table 5. Determination of the Zemach radii by the hyperfine splittings of the 2^3S_1 state, in fm.

	${}^6\text{Li}^+$	${}^7\text{Li}^+$
$A_{\text{the}}/\text{kHz}$ [55]	2997908.1(1.4)	7917508.1(1.3)
$A_{\text{exp}}/\text{kHz}$ (Guan et al.) [33]	3001805.1(7)	7926990.1(2.3)
$a_e + \delta_{\text{QED}}$ [55]	0.0015709(5)	0.0015749(5)
$\delta_{\text{HO}} = A_{\text{exp}}/A_{\text{the}} - 1$	0.0012999(24)	0.0011976(29)
δ_{ZM}	-0.0002710(24)	-0.0003773(30)
R_{em} (Pachucki et al.) [55]	2.39(2)	3.33(3)
R_{em} (Sun et al.) [35]	2.44(2)	
R_{em} (Qi et al.) [34]	2.47(8)	3.38(3)
R_{em} (Qi et al.) [34]	2.40(16)	3.33(7)
R_{em} (Puchalski et al.) [30]	2.29(4)	3.23(4)
R_{em} (核模型值) [31]	3.71(16)	3.42(6)
R_{em} (Li et al.) [30,32]	2.44(6)	

其中 $E_F = A(\mathbf{I} \cdot \mathbf{S})$ 是 Fermi 接触项 [34], A 是超精细结构常数, $\mathbf{I}$ 是核自旋, $\mathbf{S}$ 是电子总自旋. 此外, 高阶修正项 δ_{HO} 由下式给出:

$$\delta_{\text{HO}} = a_e + \delta_{\text{QED}} + \delta_{\text{ZM}}, \quad (58)$$

其中 a_e 是电子的反常磁矩, δ_{QED} 是 高阶 QED 修正的总和, $\delta_{\text{ZM}} = -2ZR_{\text{em}}/a_0$ 则是 Zemach 半径的贡献, a_0 为玻尔半径. 需要说明的是, 这里的 Zemach 半径是包含其他微小核效应的有效 Zemach 半径. 我们可以通过计算超精细结构 A 常数来确定 Zemach 半径 [55]. 对于 2^3S_1 态, A 可以用超精细劈裂来表达:

$$A = \frac{1}{6}\nu_{1/2-3/2} + \frac{3}{10}\nu_{3/2-5/2}. \quad (59)$$

将实验测得的 A_{exp} 值与理论计算的 A_{the} 值结合, 可以确定 δ_{HO} . 此外, 通过分离反常磁矩和 QED 部分的贡献, 可以得到 δ_{ZM} . 表 5 列出了 Zemach 半径的贡献 δ_{ZM} 以及由此确定的 Zemach 半径 R_{em} . 最终, Pachucki 等分别定出了 ${}^6\text{Li}$ 和 ${}^7\text{Li}$ 的 Zemach 半径为 2.39(2) fm 和 3.33(3) fm, 精度与我们的结果相当.

5 结 论

本文综述了近年来关于 ${}^6, {}^7\text{Li}^+$ 的 2^3S_1 和 2^3P_J 态超精细劈裂的高精度理论计算与实验测量. 在理论方面, 本团队采用了标准的束缚态量子电动力学理

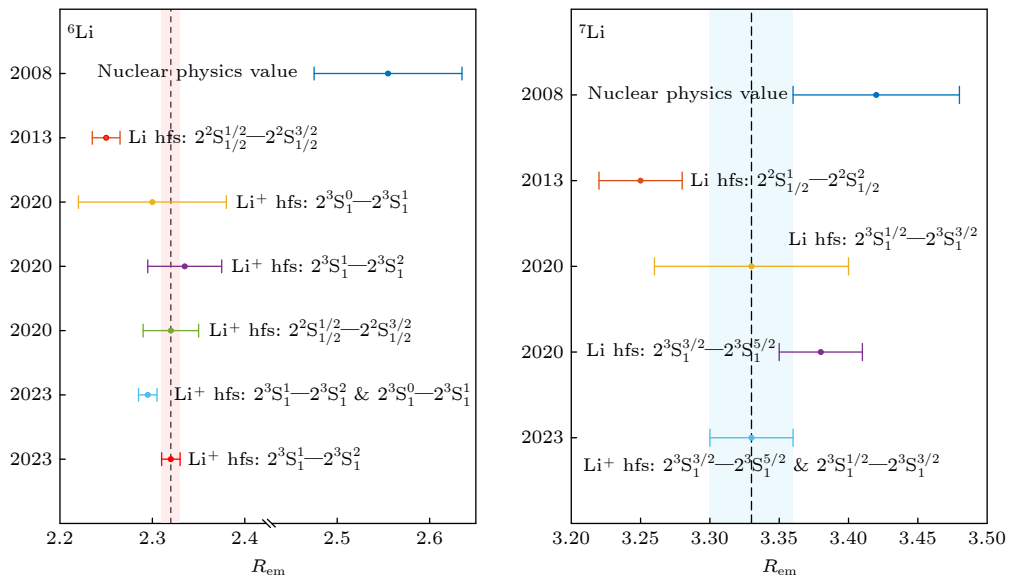


图 9 ${}^6, {}^7\text{Li}$ 核的 Zemach 半径比较, 单位 fm

Fig. 9. Comparison of the Zemach radii of ${}^6, {}^7\text{Li}$, in fm.

论, 计算结果的精度达到了几十个 kHz 的水平. 在实验方面, 本团队利用饱和荧光光谱和光学 Ramsey 方法, 分别对 ${}^7\text{Li}^+$ 和 ${}^6\text{Li}^+$ 离子的 2^3S_1 和 2^3P_J 态的超精细劈裂进行了测量, 其不确定度与理论结果相当. 因此, 实验和理论结果不但基本一致, 而且不确定度较之前的结果减小了一个量级以上. 此外, 本研究还表明, 光学 Ramsey 技术能够显著减少 Li^+ 离子束的渡越时间展宽. 这是光学 Ramsey 技术首次应用于带电粒子束, 预计这一技术将在未来的带电粒子束高精度光谱学中找到更广泛的应用.

结合实验与理论, 我们团队利用 2^3S_1 态的超精细劈裂, 确定了 ${}^6\text{Li}$ 和 ${}^7\text{Li}$ 核的 Zemach 半径, 分别为 2.44(2) fm 和 3.38(3) fm. 其中 ${}^6\text{Li}$ 的结果与核模型计算值 3.71(16) fm 明显不符, 存在超过 6σ 的偏差. 同时, 我们进一步确认了 ${}^7\text{Li}$ 的 Zemach 半径比 ${}^6\text{Li}$ 大约 40%. ${}^6\text{Li}$ 核展现出的差异令人困惑, 这不仅将促进锂离子 (原子) 精密光谱相关理论与实验的研究, 也将推动对原子核的深入理解. 此外, 本研究中采用的理论和实验方法同样可推广至其他相关的光谱测量, 如氦原子和 Be^{2+} 离子的超精细劈裂及同位素位移. 这些光谱测量将有助于提取轻核体系中的结构信息, 包括电荷半径、Zemach 半径以及电四极矩等.

感谢严宗朝教授、Drake 教授、钟振祥教授和陈爱喜教授以及张佩佩等在锂离子精密光谱理论领域的贡献和对本综述论文的讨论与指导. 感谢周朋朋、孙伟、黄焱、常旭睿等在锂离子精密光谱实验领域的贡献和对本综述论文的讨论与修改.

参考文献

- [1] Zheng X, Sun Y R, Chen J J, Jiang W, Pachucki K, Hu S M 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 063001
- [2] Pachucki K, Patkóš V, Yerokhin V A 2017 *Phys. Rev. A* **95** 062510
- [3] Heydarizadmotlagh F, Skinner T D G, Kato K, George M C, Hessels E A 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 163001
- [4] Yan Z C, Drake G W F 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 4791
- [5] Sánchez R, Nörtershäuser W, Ewald G, Albers D, Behr J, Bricault P, Bushaw B A, Dax A, Dilling J, Domsbky M, Drake G W F, Götze S, Kirchner R, Kluge H J, Kühl T, Lassen J, Levy C D P, Pearson M R, Prime E J, Ryjkov V, Wojtaszek A, Yan Z C, Zimmermann C 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 033002
- [6] Ewald G, Nörtershäuser W, Dax A, Götze S, Kirchner R, Kluge H J, Kühl T, Sanchez R, Wojtaszek A, Bushaw B A, Drake G W F, Yan Z C, Zimmermann C 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 113002
- [7] Lu Z T, Mueller P, Drake G W F, Nörtershäuser W, Pieper S C, Yan Z C 2013 *Rev. Mod. Phys.* **85** 1383
- [8] Kubota Y, Corsi A, Authalet G, Baba H, Caesar C, Calvet D, Delbart A, Dozono M, Feng J, Flavigny F, Gheller J M, Gibelin J, Giganon A, Gillibert A, Hasegawa K, Isobe T, Kanaya Y, Kawakami S, Kim D, Kikuchi Y, Kiyokawa Y, Kobayashi M, Kobayashi N, Kobayashi T, Kondo Y, Korkulu Z, Koyama S, Lapoux V, Maeda Y, Marqués F, M, Motobayashi T, Miyazaki T, Nakamura T, Nakatsuka N, Nishio Y, Obertelli A, Ogata K, Ohkura A, Orr N A, Ota S, Otsu H, Ozaki T, Panin V, Paschalis S, Pollacco E C, Reichert S, Roussé J Y, Saito A T, Sakaguchi S, Sako M, Santamaria C, Sasano M, Sato H, Shikata M, Shimizu Y, Shindo Y, Stuhl L, Sumikama T, Sun Y L, Tabata M, Togano Y, Tsubota J, Yang Z H, Yasuda J, Yoneda K, Zenihiro J, Uesaka T 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 252501
- [9] Drake G W F, Dhindsa H S, Marton V J, 2021 *Phys. Rev. A* **104** L060801
- [10] Knight R D, Prior M H 1980 *Phys. Rev. A* **21** 179
- [11] Kowalski J, Neumann R, Nochte S, Scheffzek K, Suhr H, zu Putlitz G 1983 *Hyperfine Interact.* **15** 159
- [12] Drake G W F 1971 *Phys. Rev. A* **3** 908
- [13] Schüller H 1924 *Naturwissenschaften* **12** 579
- [14] Herzberg G, Moore H R 1959 *Can. J. Phys.* **37** 1293
- [15] Heisenberg W 1926 *Z. Phys.* **39** 499
- [16] Güttinger P, Pauli W 1931 *Z. Phys.* **67** 743
- [17] Güttinger P 1930 *Z. Physik A* **64** 749
- [18] Macek J 1969 *Phys. Rev. Lett.* **23** 1
- [19] Berry H G, Subtil J L 1971 *Phys. Rev. Lett.* **27** 1103
- [20] Wing W H, Ruff G A, Lamb W E, Spezeski J J 1976 *Phys. Rev. Lett.* **36** 1488
- [21] Fan B, Grischkowsky D, Lurio A 1979 *Opt. Lett.* **4** 233
- [22] Fan B, Lurio A, Grischkowsky D 1978 *Phys. Rev. Lett.* **41** 1460
- [23] Kötz U, Kowalski J, Neumann R, Nochte S, Suhr H, Winkler K, zu Putlitz G 1981 *Z. Phys. A: Hadrons Nucl.* **300** 25
- [24] Englert M, Kowalski J, Mayer F, Neumann R, Nochte S, Schwarzwald P, Suhr H, Winkler K, zu Putlitz G 1982 *Sov. J. Quantum Electron.* **12** 664
- [25] Rong H, Grafström S, Kowalski J, zu Putlitz G, Jastrzebski W, Neumann R 1993 *Opt. Commun.* **100** 268
- [26] Riis E, Berry H G, Poulsen O, Lee S A, Tang S Y 1986 *Phys. Rev. A* **33** 3023
- [27] Riis E, Sinclair A G, Poulsen O, Drake G W F, Rowley W R C, Levick A P 1994 *Phys. Rev. A* **49** 207
- [28] Clarke J J, van Wijngaarden W A 2003 *Phys. Rev. A* **67** 012506
- [29] Johnson W R, Cheng K T, Plante D R 1997 *Phys. Rev. A* **55** 2728
- [30] Puchalski M, Pachucki K 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 243001
- [31] Yerokhin V A 2008 *Phys. Rev. A* **78** 012513
- [32] Li R, Wu Y, Rui Y, Li B, Jiang Y, Ma L, Wu H 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 063002
- [33] Guan H, S. Chen, Qi X Q, S. Liang, Sun W, Zhou P, Huang Y, Zhang P P, Zhong Z X, Yan Z C, Drake G W F, Shi T Y, Gao K 2020 *Phys. Rev. A* **102** 030801
- [34] Qi X Q, Zhang P P, Yan Z C, Drake G W F, Zhong Z X, Shi T Y, Chen S L, Huang Y, Guan H, Gao K L 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 183002
- [35] Sun W, Zhang P P, Zhou P P, Chen S L, Zhou Z Q, Huang Y, Qi X Q, Yan Z C, Shi T Y, Drake G W F, Zhong Z X, Guan H, Gao K L 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 103002
- [36] Puchalski M, Pachucki K 2009 *Phys. Rev. A* **79** 032510
- [37] Pachucki K, Yerokhin V A, Cancio Pastor P 2012 *Phys. Rev. A* **85** 042517
- [38] Patkóš V C V, Yerokhin V A, Pachucki K 2019 *Phys. Rev. A*

- 100 042510
- [39] Haidar M, Zhong Z X, Korobov V I, Karr J P 2020 *Phys. Rev. A* **101** 022501
- [40] Pachucki K, Yerokhin V A 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 070403
- [41] Pachucki K 2006 *Phys. Rev. A* **74** 022512
- [42] Yerokhin V A, Pachucki K 2015 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **44** 031206
- [43] Karshenboim S G, Ivanov V G 2002 *Eur. Phys. J. D* **19** 13
- [44] McKenzie D K, Drake G W F 1991 *Phys. Rev. A* **44** R6973
- [45] Yan Z C, Drake G W F 2000 *Phys. Rev. A* **61** 022504
- [46] Zemach A C 1956 *Phys. Rev.* **104** 1771
- [47] Zhang P P, Zhong Z X, Yan Z C 2013 *Phys. Rev. A* **88** 032519
- [48] Chen S L, Liang S Y, Sun W, Huang Y, Guan H, Gao K L 2019 *Rev. Sci. Instrum.* **90** 043112
- [49] Artoni M, Carusotto I, Minardi F 2000 *Phys. Rev. A* **62** 023402
- [50] Brown R C, Wu S J, Porto J V, Sansonetti C J, Simien C E, Brewer S M, Tan J N, Gillaspay J D 2013 *Phys. Rev. A* **87** 032504
- [51] Beyer A, Maisenbacher L, Matveev A, Pohl R, Khabarova K, Grinin A, Lamour T, Yost D C, Hänsch T W, Kolachevsky N, Udem T 2017 *Science* **358** 79
- [52] Ramsey N F 1950 *Phys. Rev.* **78** 695
- [53] Zhou P P, Sun W, Liang S Y, Chen S L, Zhou Z Q, Huang Y, Guan H, Gao K L 2021 *Appl. Opt.* **60** 6097
- [54] Stone N 2016 *At. Data Nucl. Data Tables* **111** 1
- [55] Pachucki K, Patkóš V, Yerokhin V A 2023 *Phys. Rev. A* **108** 052802

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

Precision spectroscopy and nuclear structure information of Li^+ ions*

Guan Hua^{1)3)#} Qi Xiao-Qiu^{2)#} Chen Shao-Long^{1)#}
 Shi Ting-Yun^{1)†} Gao Ke-Lin^{1)‡}

1) (*Innovation Academy for Precision Measurement Science and Technology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China*)

2) (*Department of Physics, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China*)

3) (*Wuhan Institute of Quantum Technology, Wuhan 430206, China*)

(Received 13 August 2024; revised manuscript received 2 September 2024)

Abstract

Precision spectroscopy of lithium ions offers a unique research platform for exploring bound state quantum electrodynamics and investigating the structure of atomic nuclei. This paper overviews our recent efforts dedicated to the precision theoretical calculations and experimental measurements of the hyperfine splittings of ${}^6,7\text{Li}^+$ ions in the ${}^3\text{S}_1$ and ${}^3\text{P}_J$ states. In our theoretical research, we utilize bound state quantum electrodynamics to calculate the hyperfine splitting of the ${}^3\text{S}_1$ and ${}^3\text{P}_J$ states with remarkable precision, achieving an accuracy on the order of $m\alpha^6$. Using Hylleraas basis sets, we first solve the non-relativistic Hamiltonian of the three-body system to derive high-precision energy and wave functions. Subsequently, we consider various orders of relativity and quantum electrodynamics corrections by using the perturbation method, with accuracy of the calculated hyperfine splitting reaching tens of kHz. In our experimental efforts, we developed a low-energy metastable lithium-ion source that provides a stable and continuous ion beam in the ${}^3\text{S}_1$ state. Using this ion beam, we utilize the

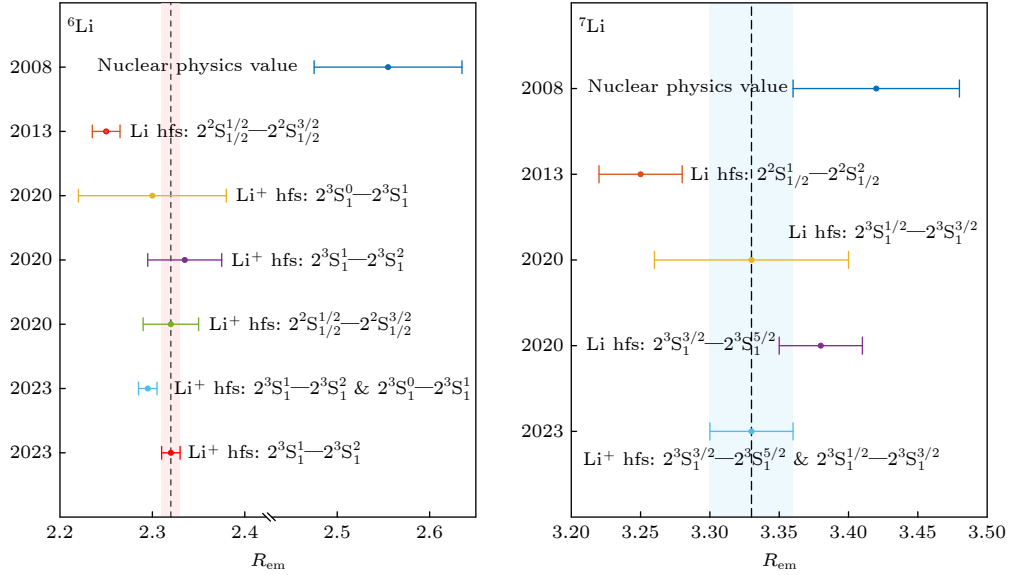
* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11934014, 92265206, 12393823, 12121004, 12274423, 12204412), the Chinese Academy of Sciences (Grant Nos. YSBR-085, YSBR-055), the Natural Science Foundation of Hubei Province, Province (Grant No. 2022CFA013), and the Science Foundation of Zhejiang Sci-Tech University, China (Grant No. 21062349-Y).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: tyshi@wipm.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: klgao@wipm.ac.cn

saturated fluorescence spectroscopy to enhance the precision of hyperfine structure splittings of ${}^7\text{Li}^+$ in the ${}^3\text{S}_1$ and ${}^3\text{P}_J$ states to about 100 kHz. Furthermore, by utilizing the optical Ramsey method, we obtain the most precise values of the hyperfine splittings of ${}^6\text{Li}^+$, with the smallest uncertainty of about 10 kHz. By combining theoretical calculations and experimental measurements, our team have derived the Zemach radii of the ${}^6, {}^7\text{Li}$ nuclei, revealing a significant discrepancy between the Zemach radius of ${}^6\text{Li}$ and the values predicted by the nuclear model. These findings elucidate the distinctive properties of the ${}^6\text{Li}$ nucleus, promote further investigations of atomic nuclei, and advance the precise spectroscopy of few-electron atoms and molecules.



Keywords: precision spectroscopy, quantum electrodynamics, Zemach radius

PACS: 42.62.Fi, 31.30.jc, 31.30.jf

DOI: [10.7498/aps.73.20241128](https://doi.org/10.7498/aps.73.20241128)

CSTR: [32037.14.aps.73.20241128](https://cstr.cn/32037.14.aps.73.20241128)

专题: 少电子原子分子精密谱

极紫外波段的少电子原子精密光谱测量*

肖峥嵘^{1)2)#} 张恒之^{1)2)#} 华林强^{1)2)†} 唐丽艳¹⁾²⁾ 柳晓军^{1)2)‡}

1) (中国科学院精密测量科学与技术创新研究院, 波谱与原子分子物理国家重点实验室, 武汉 430071)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

(2024 年 9 月 3 日收到; 2024 年 10 月 11 日收到修改稿)

基于少电子原子体系的精密光谱测量为“质子半径之谜”、量子电动力学高精度检验等重大科学问题的解决带来曙光, 因此备受关注. 然而, 少电子体系许多重要的跃迁谱线位于真空/极紫外波段, 缺少合适的窄线宽光源是阻碍其测量精度进一步提升的主要原因之一. 近年来, 基于稀有气体高次谐波过程产生的极紫外窄线宽相干光源为精密测量这些跃迁谱线带来了新的机遇. 最新研究表明, 极紫外光梳的最短波长可至 12 nm, 最高功率可至 mW 量级, 线宽可至 0.3 MHz; 而极紫外波段的拉姆齐光梳亦可以实现 kHz 量级的光谱精度, 且其工作波长有潜力覆盖整个极紫外波段. 本文重点介绍少电子原子极紫外波段精密光谱测量相关技术方法与研究进展. 首先简要介绍基于少电子原子体系精密光谱测量的科学意义; 随后介绍极紫外波段少电子原子体系精密光谱测量方法, 即基于极紫外光梳的直接频率梳光谱方法和极紫外波段的拉姆齐频率梳光谱方法; 然后介绍利用这些方法开展少电子原子体系精密光谱实验测量以及相关精密谱理论计算方面的研究进展, 以及这些方法在其他相关研究中面临的重要机遇; 最后给出未来工作展望.

关键词: 少电子原子, 精密光谱测量, 极紫外光梳, 拉姆齐光梳, 量子电动力学**PACS:** 42.62.Eh, 32.30.Jc, 42.65.-k**DOI:** 10.7498/aps.73.20241231**CSTR:** 32037.14.aps.73.20241231

1 引言

少电子原子分子体系一直都是原子分子物理的重点研究对象. 如氢原子^[1-3]、氦原子^[4,5]、氦离子^[6,7]、锂离子^[8,9]、氢分子^[10]、氢分子离子^[11]等原子分子体系, 其所含粒子数目较少, 结构相对简单, 理论上可精密计算, 因此, 基于少电子原子分子体系的精密光谱测量是确定基本物理常数^[12,13]、检验基本物理定律^[14,15], 进而推动物理学取得突破性进展的重要手段. 其中为大家所熟知的一个实例是氢原子

的精密光谱测量, 在上百年的持续推进中, 氢原子的精密光谱测量一直伴生着物理学的重大发现^[16]. 早期 H 原子分立谱线的发现, 促进了近代物理学的基石——量子力学的建立; 随后, $1s \rightarrow 2s/2p$ 跃迁谱线的精密测量, 演示了兰姆位移的存在, 直接推动了量子电动力学 (quantum electrodynamics, QED) 理论的建立; 近十几年来, 关于“质子半径之谜”的讨论, 持续推动着对里德伯常数的精密测量、QED 理论的高精度检验、质子核电荷半径大小等重大科学问题的深入探究^[3,12-16].

少电子原子的 $1s$ 轨道离核近, 与核的相互作用

* 国家自然科学基金 (批准号: 12121004, U21A20435, 12393823, 92265206, 12174402, 12393821)、中国科学院基础与交叉前沿科研先导专项 (B 类先导专项) (批准号: 0920000) 和中国科学院稳定支持基础研究领域青年团队计划 (批准号: YSBR-055) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: hualq@wipm.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: xjliu@wipm.ac.cn

用强; 而 2s 轨道寿命相对较长, 对应能级的线宽较窄 (如氢原子约为 1.3 Hz, 氦原子约为 8.1 Hz, 氦离子约为 84 Hz, 锂离子约为 318 Hz 等), 因此, 精密测量 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁频率是探究 QED 效应、高精度确定核电荷半径的理想途径. 2005 年诺贝尔物理学奖得主 Hänsch 教授团队^[17,18]几十年来一直专注于 H 原子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁频率的测量, 并由此提供了精确的里德伯常数和质子电荷半径值. H 原子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁需要吸收两个约 243 nm 的光子, 利用窄线宽的深紫外连续波激光器即可实现激发和测量. 然而, 将该方案拓展到其他少电子体系, 如氦原子、氦离子、锂离子等, 则面临挑战. 氦原子、氦离子、锂离子的 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁分别需要吸收 2 个约 120 nm^[19], 61 nm^[6] 和 41 nm^[20] 的光子, 这些波长都是当前窄线宽连续波激光器难以实现的波段. 这些体系的 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁频率精密测量长期受到窄线宽光源的限制, 精度难以进一步提高.

最近, 极紫外波段光学频率梳^[21,22]和拉姆齐光学频率梳^[23]的诞生, 为这一困境带来了曙光. 极紫外光学频率梳 (简称极紫外光梳) 通过飞秒共振腔对驱动飞秒光梳的光脉冲强度进行增强, 结合强激光驱动气体介质的高次谐波产生过程, 从而实现光梳从近红外波段到极紫外波段的转化. 极紫外光梳既保障了光源的窄线宽特性, 又将波长拓展至极紫外波段, 是精密测量物理与强场物理相互交叉、融合的结晶. 经过科学家们的多年努力, 极紫外光梳的最短波长可至 12 nm 左右^[24], 最大功率可到 mW 量级^[25], 线宽可至 0.3 MHz 左右^[26], 已成为极紫外波段理想的精密测量工具. 而极紫外波段的拉姆齐光梳则通过选择性放大近红外光梳中的两个脉冲, 然后通过高次谐波过程来实现波长的转化^[27], 最后再通过拉姆齐光谱方法实现原子跃迁频率的高精度测量. 该方案不仅可以通过调节种子光的重复频率精确操控两个脉冲的延时 ($< \text{ns}$), 还可以通过精确操控放大脉冲的延时从而实现拉姆齐光谱的大范围 ($> 100 \text{ ns}$) 扫描, 其光谱分辨率可至 kHz 量级^[27,28]. 同时, 得益于较高的驱动光单脉冲能量, 其工作波长有潜力覆盖整个极紫外波段.

利用极紫外光梳和拉姆齐光梳开展少电子原子精密谱测量已逐步成为原子分子光物理研究领域的前沿科学热点. Haas 等^[29-31]计划利用极紫外光梳激发氦离子位于 61 nm 的 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁, 以实现跃迁频率的高精度测量, 推动“质子半径之谜”

的解决和 QED 理论高阶项的检验. 高精度测量氦离子位于 61 nm 的 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁, 同样是 Dreissen 等^[27,28,32]关注的重点, 其采用的方案为拉姆齐光梳激发方案. 同时, Semczuk^[20]也对锂离子的 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁展开了前期实验研究, 相关的离子冷却工作已经完成. Chen 等^[33]围绕锂离子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁的精密测量开展了前期工作. 除此之外, 精密测量氢原子、氦原子的一些重要跃迁谱线的方案也被相继提出^[34-36]. 这些前期工作的开展, 为进一步推进极紫外波段少电子原子体系精密光谱测量奠定了良好基础.

2 极紫外波段精密频率梳光谱

实现极紫外波段的窄线宽光源 (MHz 或以下) 并非易事. 在红外和可见波段, 我们可以通过已有连续波窄线宽光源驱动晶体的倍频、合频等非线性过程, 实现波长的转换. 然而, 由于固体工作介质在极紫外波段存在强烈吸收, 上述方案都不再有效. 鉴于此, 研究者们提出基于气体的高次谐波方案, 来实现极紫外波段的窄线宽光源.

实现高次谐波辐射需要驱动光源的峰值光强达到 10^{13} W/cm^2 以上, 这是连续波激光器难以实现的峰值光强. 在强场阿秒科学领域, 科学家多选择 kHz 量级重复频率的脉冲激光来实现该峰值光强, 因为这种方法对激光的平均功率要求不高. 例如, 在 1 kHz 重复频率下, 1 mJ 脉冲能量激光器的平均功率只有 1 W, 若将脉宽控制在短于 100 fs, 同时将光束聚焦在小于 0.1 mm^2 的范围内, 就可以达到高次谐波过程所需的光强. 然而, 1 kHz 重复频率对应的梳齿间隔为 1 kHz. 由于利用高次谐波实现频率转换过程引起的各种噪声难以完全抑制, 低重频驱动激光条件下产生的极紫外光难以保持信噪比良好的梳齿结构.

为克服此困境, 科学家们采用了两种不同的技术方案. 第 1 种方案是直接利用近红外飞秒光学频率梳驱动高次谐波过程, 产生极紫外波段的光学频率梳^[21,22]. 该方案既保持了光源的窄线宽, 又实现了波长从红外波段到极紫外波段的转化. 考虑到常见飞秒光梳重复频率约 100 MHz, 单脉冲能量小于 $1 \mu\text{J}$, 该方案需要借助飞秒共振腔来实现功率放大至千瓦量级^[21,22,37,38], 以达到高次谐波的阈值光强.

第 2 种方案则是采用低重复频率 ($\sim \text{kHz}$) 的

放大级, 仅放大近红外飞秒光学频率梳中的两个脉冲^[23,27,28]. 由于这两个种子脉冲来自于同一台光梳, 其相干性已经被良好的操控; 然后其被来自于同一个放大源、相干性同样被良好控制的脉冲光源放大; 因此, 这两个放大脉冲经过高次谐波过程产生的极紫外光依然保持了良好的相干性, 可以用于开展拉姆齐型 (Ramsey-type) 精密光谱测量.

下文将介绍基于极紫外光梳的直接频率梳光谱方法和极紫外波段拉姆齐频率梳光谱方法.

2.1 基于极紫外光梳的直接频率梳光谱

极紫外波段的直接频率梳光谱方法与可见波段的直接频率梳光谱方法在原理上并无差异, 都是利用梳齿共振激发原子能级, 并测量共振激发过程中原子荧光产率、离子产率、驱动光吸收等特征的变化, 实现频率的精准探测. 如图 1(a) 所示, 相位锁定的飞秒脉冲干涉叠加, 在频率域上形成如图 1(b) 所示频率梳, 频率之间满足 $f_n = n \times f_r + f_0$. 其中 f_r 为激光脉冲重复频率, f_0 为载波包络偏置频率, n 为梳齿个数. 当扫描飞秒激光脉冲的重复频率 f_r 或载波包络偏置频率 f_0 , 与图 1(c) 所示的原子能级发生共振, 即会出现共振效应, 表现为荧光产率增大、离子产率增大、光谱吸收增大等现象. 此时精确测定其重复频率 f_r 和载波包络偏置频率 f_0 , 以及梳齿个数 n , 即可精密测量原子分子的能级信息.

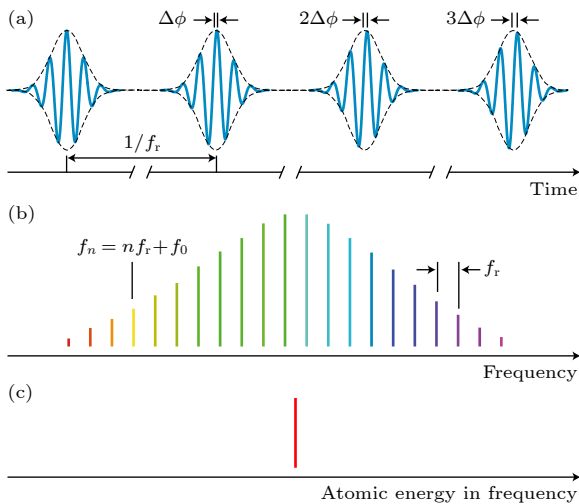


图 1 直接频率梳光谱方法原理示意图 (a) 重复频率和相位精确锁定的飞秒脉冲; (b) 频率域对应的梳齿; (c) 原子能级

Fig. 1. A schematically view of the principle of the direct frequency comb spectroscopy: (a) Femtosecond pulse trains after carrier-envelope phase stabilization; (b) comb teeth in the frequency domain; (c) atomic energy level.

上述测量过程中, 重复频率 f_r 和载波包络偏置频率 f_0 一般处于微波波段, 直接利用频率计数器即可精确测量其值. 梳齿个数 n 的确定则需要视情况而定. 对于已知原子跃迁频率 ν , 且其不确定范围小于光梳重复频率 f_r , 我们可以直接利用 $(\nu - f_0)/f_r$ 然后取整数计算得到 n , 此时重复频率 f_r 和载波包络偏置频率 f_0 的精度决定着原子能级 ν 的精度. 在极紫外波段, 由于缺少高精度的光谱测量, 大多数时候对应另外一种情况: 已知原子能级 ν 的不确定范围远大于光梳重复频率 f_r , 此时精确确定梳齿个数 n 是直接频率梳光谱方法的核心. 常用的方法是大范围扫描 f_r , 由数据拟合精确确定梳齿个数 n ^[39]. 此方法的原理是: 当每一根梳齿扫描过原子的能级后, 就会出现共振峰; 通过调谐极紫外光梳的重复频率, 让多根梳齿与同一个原子能级共振, 这时峰与峰之间的频率间隔就是重复频率 f_r ; 当大范围扫描 f_r 后, 峰与峰之间的间隔就会逐渐增大 (或变小), 出现如图 2 所示的结构; 当扫描范围足够大的时候, 有且仅有一个误差范围小于 f_r 的 ν 能满足此曲线, 也即确定了梳齿个数 n . 在实际测量时, 并不需要连续扫描, 仅仅选取几个重复频率 f_r 并在其附近进行扫描即可.

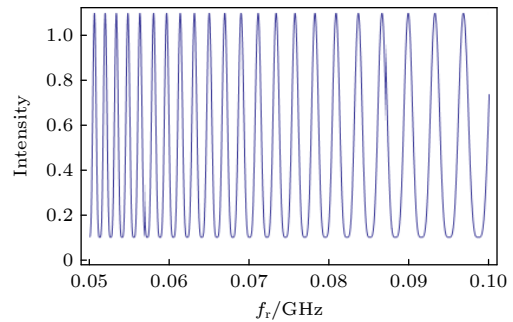


图 2 大范围扫描光梳重复频率得到原子上能态布居数演化的示意图

Fig. 2. A schematically view of the population oscillation when scanning the f_r of the frequency comb for a large range.

利用极紫外波段的直接频率梳光谱方法, Cingöz 等^[40]于 2012 年首次测量了 Ar 原子位于 82 nm 附近和 Ne 原子位于 63 nm 附近的跃迁, 光谱分辨率最优可达 11 MHz, 首次向世界证明了极紫外光梳可用于精密光谱测量. 几乎同时, Ozawa 和 Kobayashi^[41]也利用极紫外光梳装置产生的真空紫外 (VUV) 光梳, 测量了 Xe 原子位于 147 nm 附近的跃迁, 其光谱分辨率约 54 MHz. 2024 年,

Zhu 等^[42]利用 148 nm 的真空紫外光梳, 测量了 NO_2 分子位于 148 nm 附近的跃迁, 光谱分辨率约 30 MHz. 最近, Zhang 等^[26]再次利用该方法, 在 148 nm 附近精密测量了钽-229 核钟跃迁能级, 精度达到 2 kHz. 上述系列研究成果展现了真空紫外和极紫外波段直接频率梳光谱方法在精密测量领域的潜力.

2.2 极紫外波段拉姆齐频率梳光谱

利用高次谐波实现极紫外波段的拉姆齐光谱最早可追溯到 2002 年, Cavalieri 等^[43]率先利用高次谐波产生的 88 nm 光源演示了极紫外波段的拉姆齐光谱方法. 该结果仅仅看到了时域上的振荡, 很难提取高精度的频率信息. 2005 年, Witte 等^[44]对此方法做了进一步的改进, 并率先演示了深紫外波段 (212.55 nm) 的拉姆齐光谱方法. 利用该方法, 他们成功测量 He 原子位于 51 nm 附近的跃迁, 并将其电离势的测量精度提高至 6 MHz^[34]. 随后, Morgenweg 等^[23]研发了更精密的极紫外波段的拉姆齐光梳光谱方法 (Ramsey-comb spectroscopy). 利用该方法, Altmann 等^[28]将 Kr 原子 $4p^6 \rightarrow 4p^5 5p[1/2]_0$ 跃迁的测量精度推进至 0.1 MHz.

极紫外波段拉姆齐频率梳光谱的原理与微波

频段的拉姆齐光谱类似^[45]. 两能级原子体系与相位精确操控的两个脉冲相互作用, 通过扫描两个脉冲的时间间隔, 即可观察到体系布居数的振荡. 然后再经过傅里叶转换, 即可得到跃迁频率, 如图 3(a) 所示. 当原子体系中存在多个跃迁时, 大范围扫描两个脉冲的时间间隔, 即可得到如图 3(b) 所示振荡, 傅里叶转换后即可得到多个跃迁频率. 在极紫外波段精密光谱测量领域, 拉姆齐光谱与拉姆齐频率梳光谱的核心差异在于: 拉姆齐光谱多在单倍脉冲时间间隔 (T) 附近扫描脉冲时间间隔, 拉姆齐频率梳光谱需要在 n 倍脉冲时间间隔的尺度上 (nT) 扫描脉冲时间间隔. 前者难以分辨多个跃迁频率, 且分辨率相对较低; 而后者通过大范围扫描, 进一步提升了分辨率, 更有利于分辨多个跃迁频率. 但后者对泵浦源脉冲序列的频率和相位控制要求更高^[23].

3 极紫外波段的少电子原子精密光谱测量

3.1 氢原子和类氢氢离子

迄今为止, 研究者们对束缚态量子电动力学理论最成功检验来自对氢原子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁谱线的高

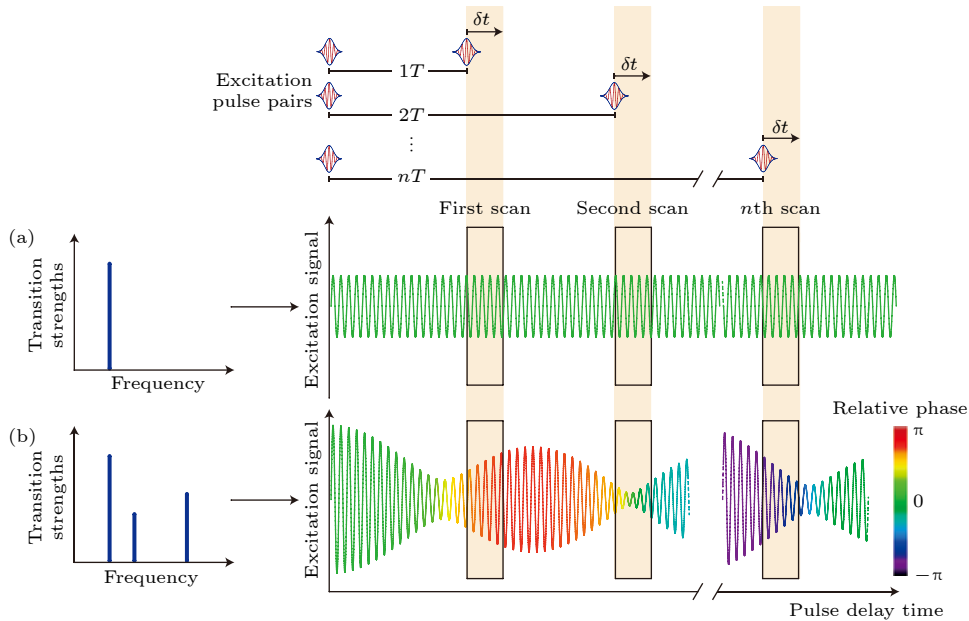


图 3 拉姆齐频率梳光谱方法原理示意图^[23] (a) 单一原子能级情况下扫描脉冲延时布居数的演化规律; (b) 多原子能级情况下扫描脉冲延时布居数的演化规律

Fig. 3. A schematically view of the principle of the Ramsey comb spectroscopy^[23]: (a) The population of the upper state oscillate with a single frequency if only one transition is excited; (b) the population of the upper state oscillate with multiple frequencies if multiple transitions are excited.

精度测量 (目前最高测量精度达到 10^{-15} 量级^[17]), 并由此提供了精确的里德伯常数和质子电荷半径值. 然而, 基于 μ -氢精密谱测量确定的质子电荷半径值明显偏离于基于氢原子的测量结果^[46], 这对 QED 理论检验提出了新的挑战. 由于 QED 高阶修正项与核电荷数 Z 成高幂次方增长, 类氢氦离子对应的 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁对 QED 高阶项的敏感程度将比氢原子提高至少一个量级. 从理论角度, 开展 He^+ 精密光谱测量为 QED 理论的更高精度检验、确定轻核电荷半径值提供了更好的选择. 同时, 从实验角度, He^+ 体系易于囚禁, 并可以与其他离子 (如 Be^+) 进行协同冷却至 mK.

德国马普学会量子光学研究所 Hänsch 团队最早针对这个课题展开了周密的规划和稳步的推进. 在 2005 年, Gohle 等^[21] 基于极紫外光梳技术, 实现了可以用于激发氦离子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁的 61 nm 窄线宽光源. 随后, Haas 等^[29] 从理论上模拟并估算了利用极紫外光梳激发氦离子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁的可行性. 模拟发现, 在 μW 量级的功率下, 氦离子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁激发和探测是可能的, 且测量精度可到百 kHz 量级 (相对不确定度为 10^{-11} 量级). 为此, 可将核半径的精密测量和 QED 理论高阶项的检验推进至新的高度^[30]. 经过近 20 年的不懈努力, 他们已经基本完成测量所需各种单元技术的研发, 包括极紫外光的高效耦合输出, 氦离子的协同冷却, 深紫外波段的频率梳光谱测量, $2s$ 态氦离子的探测等, 图 4

展示了他们利用极紫外光梳测量冷却氦离子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁的方案示意图, 且最近开展了初步测量^[31].

截至目前, $^4\text{He}^+$ 离子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁理论计算的不确定度约 36 kHz, 其不确定性的主要来源是双圈和三圈 QED 修正 (two-loop and three-loop QED corrections) 及辐射反冲效应 (the radiative recoil effects) 修正^[31]. 同时, 核的尺寸效应被进一步精密测定, 其不确定度约为 60 kHz^[31]. 考虑到真空紫外光梳梳齿线宽约 0.3 MHz, 测量精度可至 2 kHz, 氦离子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁测量精度达到 kHz 值得期待^[26]. 在此基础上, 高阶 QED 效应的检验和核电荷半径的测量将会被推至新的高度.

对此课题展现出强烈兴趣的还有荷兰自由大学 Eikema 团队, 他们采用的方法为极紫外波段的拉姆齐光谱方法^[23]. Witte 等^[44] 于 2005 年率先演示了深紫外波段 (212.55 nm) 的拉姆齐光谱方法, 随后发展了更精密的极紫外波段的拉姆齐频率梳光谱方法^[23]. 同时, 他们利用 Be^+ 离子对 He^+ 离子展开了协同冷却研究. 利用极紫外波段的拉姆齐频率梳光谱方法, Krauth 等^[32] 同时对氦离子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁展开了初步探测, 预计测量精度可以到 kHz 量级, 相对不确定度为 10^{-13} 量级. 这将为核尺寸效应 (the finite size effect) 和高阶双圈 QED 贡献 (higher-order two-loop QED contributions) 提供严格检验, 该团队展开测量的整体方案如图 5 所示.

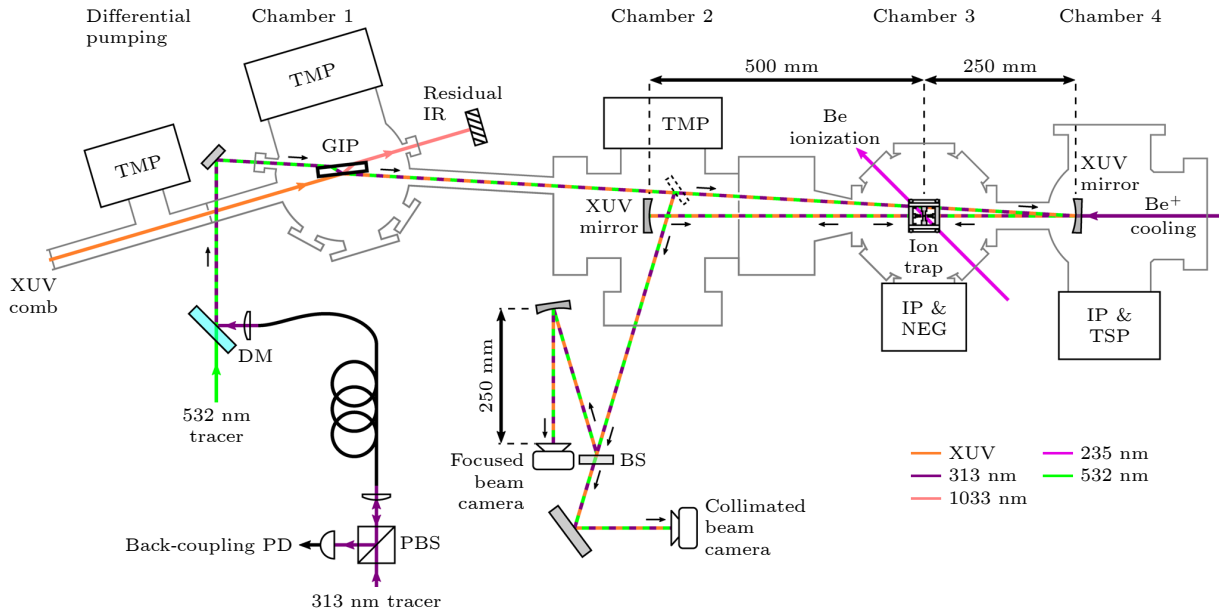


图 4 利用极紫外光梳测量冷却氦离子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁的方案示意图^[31]

Fig. 4. A schematic view of measuring the $1s \rightarrow 2s$ transition in cold He^+ with extreme ultraviolet comb^[31].

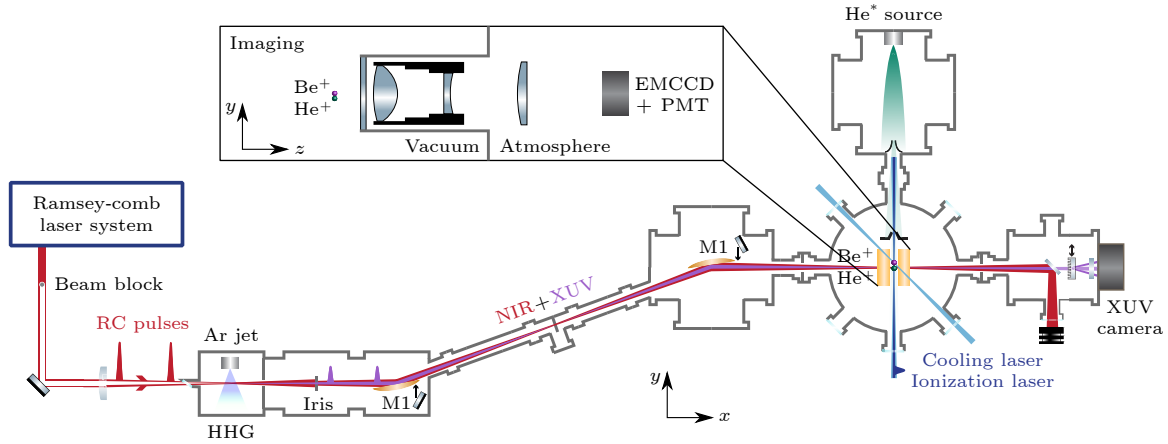

 图 5 利用极紫外波段的拉姆齐光梳测量冷却氦离子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁的方案示意图^[32]

Fig. 5. A schematically view of measuring the $1s \rightarrow 2s$ transition in cold He^+ with Ramsey comb spectroscopy in the extreme ultraviolet region^[32].

另一方面, 基于 H 原子的精密光谱测量亦未停滞, 也同步取得了新的进展. 2022 年, Brandt 等^[47]将 H 原子从初始制备的 $2S_{1/2}$ 态激发到较高的 $8D_{5/2}$ 态, 由此跃迁频率推算的质子半径既非 0.84 fm, 也非 0.87 fm, 而是位于中间的 0.8584(51) fm. 该工作激发人们开始思考 H 原子核电荷半径测量是否对里德伯态的选择存在依赖. 最近, Scheidegger 和 Merkt^[36]通过测量 H 原子 $n = 20$ —24 的里德伯态能级, 得到了新的里德伯常数和核电荷半径, 并展现出不同偏离趋势. 该结果有望进一步推进质子半径测量对里德伯态选择的思考. 值得注意的是, 这些结果都依赖于初始制备的 $2S_{1/2}$ 态, 以确保后续的跃迁处于紫外/可见光波段. 而基于窄线宽极紫外光源的直接激发, 如从 $1s$ 轨道到 $n > 2$ 较高激发态轨道的直接激发, 由于存在更强的 QED 效应, 有望给这方面研究带来新的机遇.

3.2 氦原子和类氦锂离子

基于两电子体系的精密测量, 也是 QED 高精度检验的重要研究内容. 相对于单电子体系, 双电子体系不仅涉及电子-核的相互作用, 还涉及电子-电子的相互作用, 计算起来要复杂得多. 作为最简单的两电子原子体系, He 原子是研究的焦点. 在可见光和红外光波段, Rooij 等^[4]和 Sun 等^[5]开展了引领性研究. 他们不仅对双电子 QED 理论展开了检验, 还对氦原子核电荷半径和精细结构常数展开了讨论. 相比而言, 在短波长的极紫外波段, 研究则进展缓慢. 由于 He 原子的 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁位于 120 nm 附近, Bergeson 等^[19]采用四波混频方法产

生了 nJ 量级的 120 nm 光源, 并利用 (2+1) 共振增强多光子电离 (REMPI) 方案, 以激发氦原子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁. 通过测量 He^+ 离子的产率 (如图 6 所示), 他们得到了其跃迁频率为 4984872315(48) MHz, 由此获得了基态的兰姆位移大小. 随后, Eyler 等^[34]在理论上模拟了基于极紫外光源测量 He 原子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁的可行性. 计算结果发现, 采用连续波光源激发或拉姆齐频率梳光谱方案, 均可以实现 He 原子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁能级的精密测量. 考虑到拉姆齐频率梳光谱方法精度已至 kHz 量级, 该方案有望进一步推进双电子 QED 效应的验证.

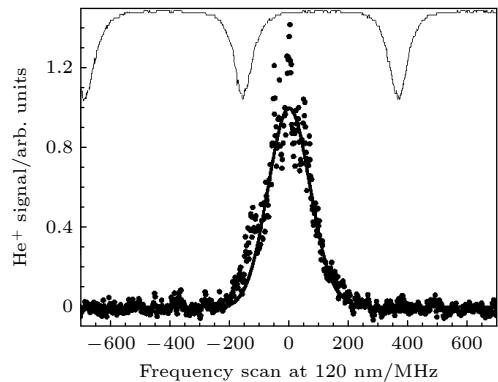


图 6 基于 (2+1) REMPI 方案激发氦原子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁并测量氦离子随激光频率变化的离子产率^[19]

Fig. 6. Measurement of the $1s \rightarrow 2s$ transition of He using the (2+1) REMPI scheme and measurement of the yield of He^+ while tuning the excitation frequency^[19].

基于类氦锂离子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁频率精密测量来高精度检验双电子 QED 理论也是本研究领域一直期待开展的实验工作. 其难点是锂离子的 $1s \rightarrow$

2s 跃迁位于 41 nm 附近^[20], 虽然极紫外光梳和拉姆齐光梳均可以产生上述波长的光源, 但是其功率有待进一步提高. 同时, $1s \rightarrow 2s$ 跃迁为双光子跃迁, 常用的将入射光垂直反射来实现多普勒效应消除的方案在此波长存在反射率低的困境. 此外, 还需在真空腔内操控极紫外光的焦点 (μm 级) 与冷却的离子 (μm 级) 重合, 实验技术难度较大. 尽管如此, 德国马普学会量子光学所 Hänsch 团队亦对锂离子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁展开了实验工作, 相关的离子冷却工作已经接近完成^[20]. Chen 等^[33] 也为精密测量锂离子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁开展了前期准备工作. 随着技术的不断改进, 未来实现锂离子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁的激发和测量值得期待.

4 极紫外波段少电子原子精密谱理论

在少电子原子精密谱研究领域, 原子能级结构的高精度理论计算与实验精确测量交叉融合, 相互促进, 在多个重要研究方向, 如基本物理常数的精确测定、量子电动力学理论的高精度检验、以及原子核性质的深入探究等, 均发挥了举足轻重的作用. 当前, 少电子原子精密谱研究的理论框架主要基于束缚态 QED 理论. 该理论利用微扰展开方法, 逐阶探究体系能级的高阶修正, 已在少电子原子跃迁频率的理论预言中得到了广泛应用^[8,9]. 然而, 对于跃迁频率位于极紫外波段的精密谱计算, 相关的理论研究却相对稀缺. 接下来, 我们将详细回顾氢原子、氦原子、氦离子以及锂离子位于深紫外到极紫外波段跃迁的理论研究现状.

4.1 氢原子和类氢氦离子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁能谱计算

氢原子是自然界最简单的物理体系, 其能级的精确计算是检验其他理论方法正确性的基准. 类氢的氦离子, 由于具有 $Z = 2$ 的核电荷, 能显著增强能级的高阶 QED 贡献, 是检验高阶 QED 理论的理想体系. 2002 年, Karshenboim 和 Ivanov^[48,49] 计算了类氢体系 $1s$ 和 $2s$ 态的超精细结构修正, 包括自能修正、真空极化修正以及辐射修正等. 对于氢和氦原子体系, 其理论计算精度比同期的实验测量精度高两个数量级. 2009 年, Herrmann 等^[30] 计算了氢原子和氦离子的兰姆位移, 研究了体系的高阶 QED 修正, 以及核尺寸和核极化效应引起的

$1s \rightarrow 2s$ 跃迁能移. 他们的理论计算精度分别达到 44 kHz 和 348 kHz 水平. 2011 年, Jentschura 等^[50] 计算了氢原子 $1s \rightarrow 2s$ 超精细结构跃迁的同位素位移, 其精度高达 60 kHz. 2019 年, Yerokhin 等^[51] 在非相对论量子电动力学 (NRQED) 理论框架下, 全面计算了类氢体系的 QED 修正、核反冲修正以及核尺寸和核极化修正. 其中, 氢和氦原子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁能级的计算精度达到 kHz 水平, 而氦离子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁能级的计算精度为 MHz 水平. 2023 年, Drake^[52] 等理论学家在 NRQED 框架下, 对氢原子体系的多阶修正进行了详细计算, 包括 $m\alpha^4$ 阶、 $m\alpha^5$ 阶、 $m\alpha^6$ 阶、 $m\alpha^7$ 阶等 13 种修正 (见图 7).

图 8 选择性地给出了氢原子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁频率的部分理论与实验比较结果. 其中, 理论值基于

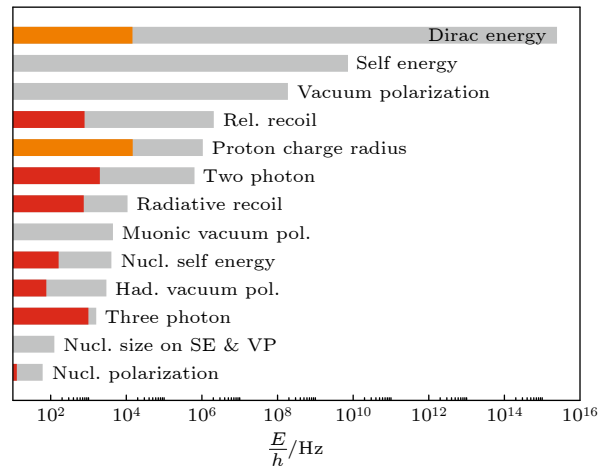


图 7 H 原子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁频率的各种修正计算^[52]

Fig. 7. Corrections of different effects to the $1s \rightarrow 2s$ transition of H atom^[52].

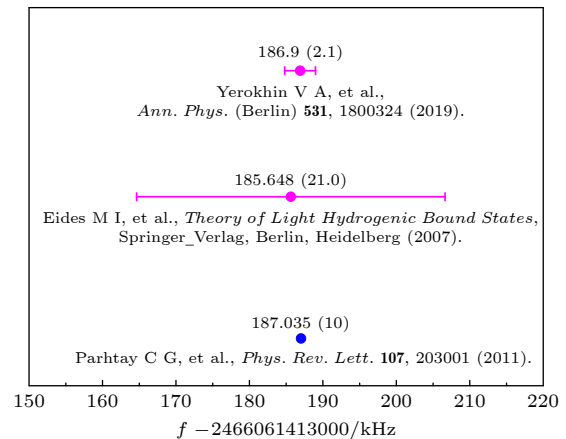


图 8 氢原子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁频率的比较, 蓝色代表的是实验测量结果, 洋红色代表的是理论计算值

Fig. 8. Comparison of the experimental (blue) and calculated (magenta) results of the $1s \rightarrow 2s$ transition of H atom.

Yerokhin 等^[51]2019 年的结果, 实验则来自 Parthey 等^[17]于 2011 年利用双光子光谱技术获得的测量结果, 该测量精度达 4.2×10^{-15} . 由图 8 可见, 实验测量的精度高出理论计算两个数量级, 这对现有理论构成了挑战.

4.2 氦原子和类氦锂离子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁能谱计算

相较于氢原子极紫外波段的研究, 针对氦原子及类氦离子体系 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁的研究起步较晚且相对较少. 由于电子关联相互作用的存在, 这些体系的高精度理论计算相对复杂, 因此相关理论计算同样非常稀缺. 图 9 给出了氦-4 原子 $1s \rightarrow 2s$ 极紫外波段下的跃迁能理论与实验的比较结果. 在 1998—2000 年期间, Bergeson 等^[19,54,55]连续三年改进双光子无多普勒光谱技术, 将其拓展到真空紫外光谱区域, 并精确测量了 120 nm 处氦原子的 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁频率, 测量结果均为 4984872315(48) MHz, 绝对频率的不确定度为 1×10^{-8} . 2011 年, Kandula 等^[35]利用基于成对放大和非线性上变频技术的极紫外波长频率梳, 成功激发了氦原子的特定能级, 测量了相应的跃迁频率, 并得到了氦-4 基态的电离能. 结合 1991 年 Lichten 等^[56]对 $2s$ 单重态电离能的测量值, 可以获取氦-4 原子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁频率为 4984872171(6) MHz. 与 Bergeson 等^[19,54,55]的测量结果相比, 存在 144 MHz 值的差异. 针对氦原子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁能的最新理论研究是在 2017 年,

Pachucki 等^[52]利用 NRQED 方法对氦原子跃迁进行了计算, 所得结果为 4984872135(36) MHz. 与 1998 年的实验测量结果相比, 存在 $180(36)_{\text{exp}}(48)_{\text{calc}}$ MHz 的偏差. 这些理论与实验之间, 以及不同实验测量之间的差异需要进一步的实验测量和理论计算来消除. 对于类氦的锂离子体系, 尚未见 $1s \rightarrow 2s$ 极紫外波段的相关理论报道.

综上所述, 尽管针对氦原子及类氦离子体系 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁的研究起步较晚且相对较少, 但随着高精度光谱实验技术和先进理论计算方法的不断发展, 氦原子及类氦离子体系 $1s \rightarrow 2s$ 极紫外波段精密测量研究正在不断深入.

5 其他相关真空/极紫外波段精密光谱测量

5.1 钪-229 核钟跃迁测量

钪-229 原子核的第一激发态能量比基态高出仅约 8.4 eV, 这使得采用波长为 148 nm 左右的真空紫外激光对钪-229 核进行激发有了可能性^[57-59]. 该激发态寿命超过 1000 s, 是光钟的优良备选体系, 因此科学家们提出了“核光钟”的概念, 即利用激光精密调控核的量子态, 精确测量钪-229 原子核内部独特的低能量第一核激发跃迁频率, 并通过该频率来定义新的时间标准^[60,61].

相比于原子体系中的电子跃迁, 钪-229 核跃迁的测量可以获得更准确的跃迁谱线中心频率, 系统误差更小, 稳定性更高. 这是由于钪-229 核跃迁是发生在原子核内部的磁偶极跃迁, 其线宽窄, 约为百微赫兹 ($\sim 100 \mu\text{Hz}$)^[60,61]. 同时, 原子核空间体积比原子小, 加之受到核外电子屏蔽作用, 核跃迁对黑体辐射、外界电磁场等环境影响不敏感, 固有频率的稳定性较高. 因此, 基于钪-229 的核光钟, 特别是基于钪离子体系的核光钟有潜力获得比现有原子光钟更高的时间精度, 相对不确定度可达 10^{-20} , 有望作为新一代光钟, 成为时间与频率测量的新标准^[60,61].

在钪-229 钟跃迁激发光源方面, 早期的研究专注于使用同步辐射光源进行激发^[53-54]. 这类光源平均功率高, 但线宽并不能很好地操控. 因此, 经过十多年的探索, 均未实现钪-229 钟跃迁的直接激发. 为进一步提高钟跃迁激发光源的性能, 德国和奥地利科学家合作, 利用四波混频机制研发了线

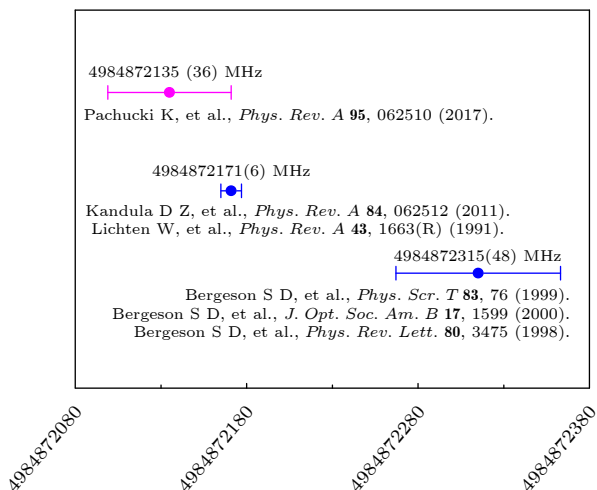


图 9 氦-4 原子 $1s \rightarrow 2s$ 跃迁频率的比较, 蓝色代表的是实验测量值, 洋红色代表的是唯一的理论计算结果

Fig. 9. Comparison of the experimental (blue) and calculated (magenta) results of the $1s \rightarrow 2s$ transition of He atom.

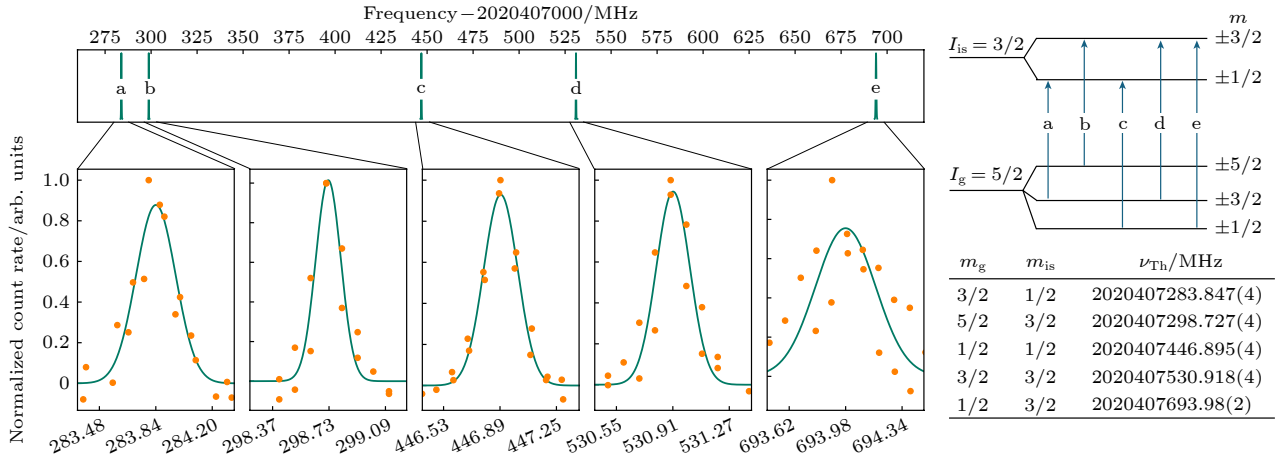


图 10 利用真空紫外光梳直接测量钍的核能级跃迁 [26]

Fig. 10. Direct spectroscopic measurement of Th nuclear electric quadrupole structure [26].

宽为 GHz 量级的 VUV 光源, 首次实现了钍-229 高浓度掺杂晶体从基态到第一激发态的激发, 并测得其跃迁频率为 2020.409(7) THz, 将精度提高了约 3 个量级 [58]. 几乎同时, 美国加州大学洛杉矶分校 (UCLA) 利用类似方法, 也得到了 GHz 量级精度的核跃迁频率 [59].

极紫外光梳不仅可以提供极紫外波段的窄线宽光源, 它还可以提供深紫外和真空紫外波段的窄线宽光源. 利用线宽约 0.3 MHz 的 VUV 光梳, Zhang 等 [26] 成功实现了钍-229 核钟跃迁的激发, 并测量到电场导致的核能级第一激发态的分裂, 成功将钍-229 核钟跃迁的精度推进至 kHz 量级, 如图 10 所示.

5.2 高价态离子体系的精密光谱测量

与原子或低价态离子相比, 高价态离子体积小, 且受内层电子屏蔽作用, 其跃迁对黑体辐射、外界电磁场等环境影响敏感程度低, 固有频率的稳定性较高. 因此, 高价态离子体系受到精密测量领域的广泛关注 [62]. 然而, 与原子或低价态离子相比, 高价态离子能级之间间隔相对较大, 不少重要的跃迁需要真空紫外波段甚至极紫外波段的光源进行激发.

基于高价态离子的精密谱测量, 不仅可以用于 QED 理论适用边界的探寻, 还在新型光钟研发等方面有重要应用 [63]. 2007 年, Epp 等 [63] 提出利用类锂的 Fe^{23+} 离子位于 48.6 eV (对应 25.5 nm) 跃迁, 来展开 QED 理论的验证. 2014 年, Beiersdorfer 等 [64] 提出精密测量类锂 $^{141}\text{Pr}^{56+}$ 离子位于 91.2 nm

的跃迁和类铍 $^{141}\text{Pr}^{55+}$ 离子位于 85.7 nm 的跃迁, 不仅可以用来开展 QED 理论验证, 还可以用于核磁化效应的研究. 2023 年, Kromer 等 [65] 提出了利用类 Nb 的 Pb^{41+} 离子的 31.2(8) eV (对应 39.74 nm) 跃迁, 来实现新型离子光钟, 其秒稳有潜力达到 10^{-19} . 在国内, 相关的研究亦在同步展开, 如 Chen 等 [66] 开展了基于 Ni^{12+} 离子的新型光钟相关研究.

6 工作展望

伴随着短波长飞秒光梳技术的发展, 基于极紫外光梳和拉姆齐光梳的少电子原子体系精密谱测量研究已成为精密测量物理前沿. 无论是在国内还是在欧美科技强国, 周密的实验计划正有序推进, 而理论精密计算也在同步发展. 理论与实验的协同配合, 将推动基于少电子体系的精密测量物理前沿研究-如核电荷半径的精密测定、里德伯常数的精密测量、量子电动力学高阶项检验等的更发展.

展望未来, 继续提升并优化光源的指标参数, 发展更加高效且精密的光谱测量方法, 从实验角度实现对核结构、里德伯常数和量子电动力学高阶项更严格的限定, 是该领域下一步发展的前沿热点. 已有报道中, 极紫外光梳系统的线宽约亚 MHz 量级 (0.3 MHz). 进一步压缩梳齿线宽, 提升测量精度, 是重要突破方向 [26]. 同时, 进一步提高光源的功率和功率稳定性, 由此提高实验测量的信噪比, 也是未来努力的方向之一 [42]. 此外, 由于对称性的限制, 已见报道的极紫外窄线宽光源均为高次谐波

过程产生的奇次谐波. 这导致极紫外窄线宽光源的频谱范围局限于驱动光梳波长的奇次谐波附近, 光谱覆盖范围有限. 利用双色场、准直分子体系、固体/液体等方案产生偶次谐波^[67], 拓展极紫外窄线宽光源的频谱覆盖范围, 以适用于更多体系 (如 He 原子需要 120 nm 的激发光源) 的精密光谱测量是未来重点突破的方向之一. 在精密光谱方法方面, 基于极紫外光梳的双光梳光谱仍处于研发过程中^[68]. 同时, 基于极紫外光梳的傅里叶转换光谱尚未见报道. 这两种光谱方法的实现, 有望提高极紫外波段精密光谱的测量效率.

进一步发展和改进少电子原子体系的产生、冷却和测量方案, 提升物理体系的操控能力和测量信噪比, 通过更高精度的测量以实现对核结构、里德伯常数和量子电动力学高阶项的更精确限定, 也将是本领域关注的重点工作. 在现阶段, 多种少电子原子体系的产生存在效率低、寿命短的困境. 例如, 受化学活性的影响, H 原子易与环境发生反应而复合, 导致 H 原子束寿命短, 产率低. 如何高效产生高浓度 H 原子束、降低多普勒效应等对光谱测量精度的影响仍需持续努力. 在离子囚禁和冷却方面, 由于缺乏合适的极紫外窄线宽光源, 少电子体系的冷却多采用协同冷却方案. 基于新研发的窄线宽光源实现直接冷却, 亦是本领域致力于实现的目标^[69]. 此外, 利用极紫外窄线宽光源测量少电子体系存在极紫外光反射率低、光束与离子空间重合 (大小均为微米量级) 难度大、离子重新加载耗时长等技术挑战. 通过突破各项单元技术, 逐步实现高效且更高精度的实验测量, 需要实验工作者投入更多的努力.

在理论方面, 随着 XUV 实验技术的迅猛发展和人类对于测量精度的不断追求, 电子与电子之间以及电子与原子核之间相互作用随着极紫外精密光谱实验技术的迅猛发展和测量精度的不断提升, 电子与电子之间以及电子与原子核之间相互作用中的高阶 QED 修正对跃迁谱线产生的细微影响变得日益显著. 因此, 理论上迫切需要发展更高精度的理论方法, 准确计算这些微小但至关重要的效应. 未来, 理论研究的重点之一将聚焦于少电子原子极紫外波段跃迁的结构性质上. 目标之一是进一步发展束缚态高阶 QED 理论, 实现类氢离子中高阶 QED 修正的精密计算, 并将其拓展到氢原子和类氢离子体系能级结构的高精度理论计算中. 同时

通过理论与实验的紧密协作, 推进对氢和类氢体系以及氢原子和类氢离子的精密光谱研究, 利用它们的同位素位移和超精细劈裂数据, 精确测定原子核电荷半径和 Zemach 半径, 以此拓宽 QED 的检验范围, 并为从原子层面探索核结构信息开辟新的途径^[8, 9]. 此外, 在面向少体精密光谱的外场理论研究方面, 完善并发展原子与外界电磁场非线性高阶相互作用的完整理论十分重要. 深入研究少电子原子在极紫外波段跃迁能级的外场效应, 探寻体系中可能存在的魔幻波长和魔幻光强, 提出创新的理论方案, 以有效抑制精密光谱测量过程中产生的非线性光频移, 从而为未来极紫外波段的精密光谱实验测量提供坚实的理论基础, 也将是下一步理论发展的重要方向.

参考文献

- [1] Hänsch T W, Shaolow A L, Series G W 1979 *Sc. Am.* **240** 94
- [2] Hänsch T W, Alnis J, Fendel P, Fischer M, Gohle C, Herrmann M, Holzwarth R, Kolachevsky N, Udem T, Zimmermann M 2005 *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **363** 2155
- [3] Gao H, Vanderhaeghen M 2022 *Rev. Mod. Phys.* **94** 015002
- [4] Rooij R van, Borbely J S, Simonet J, Hoogerland M D, Eikema K S E, Rozendaal R A, Vassen W 2011 *Science* **333** 196
- [5] Sun Y R, Hu S M 2020 *Natl. Sci. Rev.* **7** 1818
- [6] Jentschura U D, Hass M 2004 *Can. J. Phys.* **82** 103
- [7] Rengelink R J, Werf Y, Notermans R, Jannin R, Eikema K S E, Hoogerland M D Vassen W 2018 *Nat. Phys.* **14** 1132
- [8] Qi X Q, Zhang P P, Yan Z C, Drake G W, Zhong Z X, Shi T Y, Chen S L, Huang Y, Guan H, Gao K L 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 183002
- [9] Sun W, Zhang P P, Zhou P P, Chen S L, Zhou Z Q, Huang Y, Qi X Q, Yan Z C, Shi T Y, Drake G W, Zhong Z X 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 103002
- [10] Cozijn F, Diouf M, Ubachs W 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 073001
- [11] Schiller S 2022 *Contemporary Phys.* **63** 247
- [12] Beyer A, Maisenbacher L, Matveev A, Pohl R, Khabarova K, Grinin A, Lamour T, Yost D C, Hänsch T W, Kolachevsky N, Udem T 2017 *Science* **358** 79
- [13] Zheng X, Sun Y R, Chen J J, Jiang W, Pachucki K, Hu S M 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 263002
- [14] Indelicato P 2019 *J. Phys. B* **52** 232001
- [15] Karshenboim S G 2005 *Phys. Rep.* **422** 1
- [16] Hänsch T 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 1297
- [17] Parthey C, Matveev A, Alnis J, Bernhardt B, Beyer A, Holzwarth R, Maistrou A, Pohl R, Predehl K, Udem T, Wilken T, Kolachevsky N, Abgrall M, Rovera D, Salomon C, Laurent P, and Hänsch T 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 203001
- [18] Grinin A, Matveev A, Yost D C, Maisenbacher L, Wirthl V, Pohl R, Hänsch T W, Udem T 2020 *Science* **370** 1061
- [19] Bergeson S D, Balakrishnan A, Baldwin K G, Lucatorto T B, Marangos J P, McIlrath T J, O'Brian T R, Rolston S L, Sansonetti C J, Wen J, Westbrook N, Cheng C H, Eyler E E 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 3475

- [20] Semczuk M 2009 *M. S. Thesis* (Warsaw: University of Warsaw)
- [21] Gohle C, Udem T, Herrmann M, Rauschenberger J, Holzwarth R, Schuessler H A, Krausz F, Hänsch T W 2005 *Nature* **436** 234
- [22] Jones R J, Moll K D, Thorpe M J, Ye J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 193201
- [23] Morgenweg J, Barnes I, Eikema K S 2014 *Nat. Phys.* **10** 30
- [24] Pupeza I, Holzberger S, Eidam T, Carstens H, Esser D, Weitenberg J, Rußbüldt P, Rauschenberger J, Limpert J, Udem T, Tümmernann A, Hänsch T W, Apolonski A, Krausz F, Fill E 2013 *Nat. Photonics* **7** 608
- [25] Porat G, Heyl C M, Schoum S B, Benko C, Dörre N, Corwin K L, Ye J 2018 *Nat. Photonics* **12** 387
- [26] Zhang C, Ooi T, Higgins J S, Doyle J F, von der Wense L, Beeks K, Leitner A, Kazakov G, Li P, Thirolf P G, Schumm T, Ye J 2024 *Nature* **633** 63
- [27] Dreissen L S, Roth C, Gründeman E L, Krauth J J, Favier M G, Eikema K S 2020 *Phys. Rev. A* **101** 052509
- [28] Altmann R, Galtier S, Dreissen L, Eikema K 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 173201
- [29] Haas M, Jentschura U, Keitel C, Kolachevsky N, Herrmann M, Fendel P, Fischer M, Udem T, Holzwarth R, Hänsch T, Scully M, Agarwal G 2006 *Phys. Rev. A* **73** 052501
- [30] Herrmann M, Haas M, Jentschura U D, Kottmann F, Leibfried D, Saathoff G, Gohle C, Ozawa A, Batteiger V, Knünz S, Kolachevsky N, Schüssler H, Hänsch T, Udem T 2009 *Phys. Rev. A* **79** 052505
- [31] Moreno J, Schmid F, Weitenberg J, Karshenboim S G, Hänsch T W, Udem T, Ozawa A 2023 *Eur. Phys. J. D* **77** 67
- [32] Krauth J J, Dreissen L S, Roth C, Gründeman E L, Collombon M, Favier M, Eikema K S 2019 arXiv: 1910.13192
- [33] Chen T, Du L J, Song H F, Liu P L, Huang Y, Tong X, Guan H, Gao K L 2015 *Chin. Phys. Lett.* **32** 083701
- [34] Eyler E, Chieda D, Stowe M, Thorpe M, Schibli T, Ye J 2008 *Eur. Phys. J. D* **48** 43
- [35] Kandula D Z, Gohle C, Pinkert T J, Ubachs W, Eikema K S 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 063001
- [36] Scheidegger S, Merkt F 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 113001
- [37] Zhang J, Hua L Q, Yu S G, Chen Z, Liu X J 2019 *Chin. Phys. B* **28** 044206
- [38] Zhang J, Hua L Q, Chen Z, Zhu M, Gong C, Liu X J, 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 124203
- [39] Holzwarth R, Nevsky A Y, Zimmermann M, Udem T, Hänsch T W, Von Zanthier J, Walther H, Knight J C, Wadsworth W J, Russell P S, Skvortsov M N, Bagayev N 2001 *Appl. Phys. B* **73** 269
- [40] Cingöz A, Yost D C, Allison T K, Ruehl A, Fermann M E, Hartl I, Ye J 2012 *Nature* **482** 68
- [41] Ozawa A, Kobayashi Y 2013 *Phys. Rev. A* **87** 022507
- [42] Zhu M F, Xiao Z R, Zhang H Z, Hua L Q, Liu Y N, Zuo Z, Xu S P, Liu X J 2024 *Opt. Lett.* **49** 3757
- [43] Cavalieri S, Materazzi M, Eramo R 2002 *Opt. Lasers Eng.* **37** 577
- [44] Witte S, Zinkstok R T, Ubachs W, Hogervorst W, Eikema K S 2005 *Science* **307** 400
- [45] Ramsey N F 1949 *Phys. Rev.* **76** 996
- [46] Pohl R, Antognini I A, Nez F, Amaro F, Biraben F, Cardoso J, Covita D, Dax A, Dhawan S, Fernandes L, Giesen A, Graf T, Hansch T, Indelicato P, Julien L, Kao C, Knowles P, Bigot E, Liu Y, Lopes J, Ludhova L, Monteiro C, Mulhauser F, Nebel T, Rabinowitz P, Santos J, Schaller L, Schuhmann K, Schwob C, Taqqul D, Veloso J, Kottmann F 2010 *Nature* **466** 213
- [47] Brandt A D, Cooper S F, Rasor C, Burkley Z, Matveev A, Yost D 2022 *Phys. Rev. Lett.* **128** 023001
- [48] Karshenboim S G., Ivanov V G 2002 *Eur. Phys. J. D* **19** 13
- [49] Karshenboim S G., Ivanov V G 2002 *Phys. Lett. B* **524** 259
- [50] Jentschura U D, Matveev A, Parthey C G, Alnis J, Pohl R, Udem Th, Kolachevsky N, Hänsch T W 2011 *Phys. Rev. A* **83** 042505
- [51] Yerokhin V A, Pachucki K, Patkóš V 2019 *Ann. Phys.* **531** 1800324
- [52] Drake G W F 2023 *Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics* (Springer Nature)
- [53] Eides M I, Grotch H, Shelyuto V A 2007 *Theory of Light Hydrogenic Bound States* (Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag)
- [54] Bergeson S D, Balakrishnan A, Baldwin K G H, Lucatorto T B, Marangos J P, McIlrath T J, O'Brian T R, Rolston S L, Sansonetti C J, Wen J, Westbrook N, Cheng C H, Eyler E E 1999 *Phys. Scr. T* **83** 76
- [55] Bergeson S D, Baldwin K, Lucatorto T B, McIlrath T J, Cheng C H, Eyler E E 2000 *J. Opt. Soc. Am. B* **17** 1599
- [56] Lichten W, Shiner D, Zhou Z X 1992 *Phys. Rev. A* **43** 1663(R)
- [57] Kraemer S, Moens J, Athanasakis-Kaklamanakis M, Bara S, Beeks K, Chhetri P, Chrysaidis K, Claessens A, Cocolios T E, Correia J G, Witte H D, Ferrer R, Geldhof S, Heinke R, Hosseini N, Huyse M, Köster U, Kudryavtsev Y, Laatiaoui M, Lică R, Magchiels G, Manea V, Merckling C, Pereira L, Raeder S, Schumm T, Sels S, Thirolf P, Tunhuma S, Bergh P, Duppen P, Vantomme A, Verlinde M, Villarreal R, Wahl U 2023 *Nature* **617** 706
- [58] Tiedau J, Okhapkin M V, Zhang K, Thielking J, Zitzer G, Peik E, Schaden F, Pronebner T, Morawetz I, De Col LT, Schneider F, Leitner A, Pressler M, Kazakov G, Beeks K, Sikorsky T, Schumm T 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 182501
- [59] Elwell R, Schneider C, Jeet J, Terhune J, Morgan H, Alexandrova A, Tran T, Derevianko A, Hudson E 2024 *Phys. Rev. Lett.* **133** 013201
- [60] Peik E, Schumm T, Safronova M S, Palffy A, Weitenberg J, Thirolf P G 2021 *Quantum Sci. Technol.* **6** 034002
- [61] Wense L, Seiferle B 2020 *Eur. Phys. J. A* **56** 277
- [62] Kozlov M G, Safronova M S, Crespo López-Urrutia J R, Schmidt P O 2018 *Rev. Mod. Phys.* **90** 045005
- [63] Epp S W, López-Urrutia J C, Brenner G, Mäkel V, Mokler P H, Treusch R, Kuhlmann M, Yurkov M V, Feldhaus J, Schneider J R, Wellhöfer M, Martins M, Wurth W, Ullrich J 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 183001
- [64] Beiersdorfer P, Träbert E, Brown G V, Clementson J, Thorn D B, Chen M H, Cheng K T, Sapirstein J 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 233003
- [65] Kromer K, Lyu C, Door M, Filianin P, Harman Z, Herkenhoff J, Indelicato P, Keitel C H, Lange D, Novikov Y N, Schweiger C, Eliseev S, Blaum K 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 223002
- [66] Chen S L, Zhou Z Q, Li J G, Zhang T X, Li C B, Shi T Y, Huang Y, Gao K L, Guan H 2024 *Phys. Rev. Res.* **6** 013030
- [67] Ghimire I S, DiChiara A D, Sistrunk E, Agostini P, DiMauro L F, Reis D A 2011 *Nat. Phys.* **7** 138
- [68] Xu B, Chen Z, Hänsch T W, Picqué N 2024 *Nature* **627** 289
- [69] Jayich A M, Long X, Campbell W C 2016 *Phys. Rev. X* **6** 041004

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

Precision spectroscopic measurements of few-electron atomic systems in extreme ultraviolet region^{*}

Xiao Zheng-Rong^{1)2)#} Zhang Heng-Zhi^{1)2)#} Hua Lin-Qiang^{1)2)†}Tang Li-Yan¹⁾²⁾ Liu Xiao-Jun^{1)2)‡}

1) (*State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Innovation Academy for Precision Measurement Science and Technology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China*)

2) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 3 September 2024; revised manuscript received 11 October 2024)

Abstract

Precision spectroscopic measurements on the few-electron atomic systems have attracted much attention because they shed light on important topics such as the “proton radius puzzle” and testing quantum electrodynamics (QED). However, many important transitions of few-electron atomic systems are located in the vacuum/extreme ultraviolet region. Lack of a suitable narrow linewidth light source is one of the main reasons that hinder the further improvement of the spectral resolution.

Recently, narrow linewidth extreme ultraviolet (XUV) light sources based on high harmonic processes in rare gases have opened up new opportunities for precision measurements of these transitions. The recently implemented XUV comb has a shortest wavelength of about 12 nm, a maximum power of milliwatts, and a linewidth of about 0.3 MHz, making it an ideal tool for precision measurements in the XUV band. At the same time, the Ramsey comb in the XUV band can achieve a spectral resolution of the kHz range, and may operate throughout the entire XUV band.

With these useful tools, direct frequency spectroscopy and Ramsey comb spectroscopy in the XUV region are developed, and precision spectroscopic measurements of few-electron atomic systems with these methods are becoming a hot topic in cutting-edge science. In this paper, we provide an overview of the current status and the progress of relevant researches, both experimentally and theoretically, and discuss the opportunities for relevant important transitions in the extreme ultraviolet band.

Keywords: few-electron systems, precision spectroscopic measurements, extreme ultraviolet comb, Ramsey comb, quantum electrodynamics (QED)

PACS: 42.62.Eh, 32.30.Jc, 42.65.-k

DOI: [10.7498/aps.73.20241231](https://doi.org/10.7498/aps.73.20241231)

CSTR: [32037.14.aps.73.20241231](https://cstr.cn/32037.14.aps.73.20241231)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12121004, U21A20435, 12393823, 92265206, 12174402, 12393821), the Pioneer Research Project for Basic and Interdisciplinary Frontiers of Chinese Academy of Sciences (Category B) (Grant No. 0920000), and the CAS Project for Young Scientists in Basic Research (Grant No. YSBR-055).

[#] These authors contributed equally.

[†] Corresponding author. E-mail: hualq@wipm.ac.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: xjliu@wipm.ac.cn

专题: 少电子原子分子精密谱

B-样条基组方法在少电子原子结构精密计算中的应用*

张永慧 史庭云 唐丽艳†

(中国科学院精密测量科学与技术创新研究院, 武汉 430071)

(2024 年 12 月 15 日收到; 2025 年 2 月 7 日收到修改稿)

少电子原子的精密光谱在基本物理理论验证、精细结构常数精确测定以及原子核性质深入探索等领域具有重要的应用价值. 随着精密测量物理学的快速发展, 人们对原子结构数据的需求已从最初的存在性确认, 转变为对高度准确性和精确性的持续追求. 为了满足精密光谱实验对高精度结构性性质数据的迫切需求, 我们自主发展了一系列基于 B -样条基组的高精度理论方法, 并将其成功应用于少电子原子的能级结构与外场响应性质的理论研究中. 具体而言, 实现了氢原子和类氢离子能谱的高精度确定, 为相关实验研究提供理论支撑; 实现了幻零波长的高精度理论预言, 为量子电动力学理论检验开辟了新方向; 提出了有效抑制光频移的理论方案, 为氢原子高精度光谱实验的开展提供了重要支持. 展望未来, 基于 B -样条基组的高精度理论方法有望在量子态操控、核结构性性质精确测定、超冷分子形成以及新物理探索等前沿领域得到广泛应用, 从而推动国内外精密测量物理领域的蓬勃发展.

关键词: B -样条基组方法, 少电子原子, 极化率, 贝特对数项**PACS:** 31.15.ac, 31.15.am, 31.15.ap, 32.60.+i**DOI:** 10.7498/aps.74.20241728**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241728

1 引言

随着激光冷却与囚禁技术的显著进步, 以及光学频率梳这一革命性工具的诞生, 人类对微观世界的探索能力因测量精度的极大提升而实现了前所未有的飞跃, 促使精密测量物理在 21 世纪的物理学领域中熠熠生辉, 成为一颗耀眼的明珠. 少电子原子凭借其电子数目少、能级结构相对简单的独特优势, 在理论上成为实现高精度计算的理想体系^[1-5]. 同时, 得益于激光技术的蓬勃发展, 少电子原子在实验层面也成为精密测量物理研究的核心对象. 近年来, 围绕少电子原子精密谱的研究不仅在验证物

理定律、精确测定基本物理常数方面展现出无可估量的价值, 更在探索超越标准模型的新物理领域发挥着举足轻重的作用^[6-9]. 例如, 氢原子的能谱研究一直是科学发现的摇篮, 不仅催生了原子量子理论和狄拉克相对论量子力学的早期萌芽, 还极大地推动了相对论量子电动力学 (QED) 的发展^[10]. 时至今日, 对氢原子、氦原子以及类氢、类氦等少电子原子体系进行的精密光谱研究, 依然是挖掘新的基础物理信息、拓宽科学认知边界的关键途径之一, 凸显了少电子原子结构精密计算在推动物理学进步中的核心地位^[11-13].

在少体精密测量物理领域, 理论与实验相辅相成, 共同推动着少电子原子分子精密谱研究的不断

* 国家自然科学基金 (批准号: 12174402, 12393821, 12274423, 12274417)、中国科学院先导 B 项目 (批准号: XDB0920100, XDB0920101) 和中国科学院稳定支持基础研究领域青年团队计划 (批准号: YSBR-055) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lytang@apm.ac.cn

深入与广泛应用. 这一领域的进步高度依赖于高精度理论计算与精密实验测量的紧密合作, 它们共同为确定精细结构常数、里德堡常数、质子电子质量比等关键物理参数提供了坚实的基石, 并严格验证了 QED 理论的正确性及其适用范围^[7,8,14,15]. 当前, 针对少电子原子结构的高精度理论计算, 主要采用关联高斯基方法和 Hylleraas 变分法^[16,17]. 关联高斯基方法通过构建完备的基矢集来展开体系的波函数, 能够解析地获得哈密顿矩阵元, 从而精确求解体系的能量和波函数. 相比之下, Hylleraas 方法则通过引入电子间的关联坐标来严格求解薛定谔方程, 直接获取体系的能量和波函数^[18-22]. 尽管这两种方法均基于 Rayleigh-Ritz 变分原理, 但由于基函数的选择不同, 它们在处理具体问题各具特色. 为了进一步提升计算精度, 需要在高精度的非相对论能量和波函数的基础上, 利用微扰理论方法逐级考虑波函数和能量的高阶修正项, 包括相对论修正和 QED 修正等, 这些高阶修正项在实现理论预测与实验数据在更高精度上的吻合方面发挥着至关重要的作用, 同时也为精确提取核性质提供了有力支撑^[5,14,23-27].

不同于上述的基组方法, B -样条 (即 basis splines, B-splines) 函数因其独特的优势在原子结构计算领域备受瞩目. 这些优势包括 B -样条函数的局域性、可调性、高阶连续性、正交性、近似完备性以及数值稳定性等. B -样条的概念最初由 Schoenberg^[28] 于 1946 年提出, 并在 1967 年正式被命名为“ B -样条”^[29]. 在 20 世纪 60—70 年代, B -样条作为研究数学问题的有力工具风靡一时, 涌现出了许多基于 B -样条的著名算法和公式^[30]. 然而, B -样条真正被引入到原子物理领域的研究则要追溯到 20 世纪 80 年代. 在此期间, 国际上的 Johnson, Grant, Fischer, Bachau 等^[31-35] 率先将 B -样条作为波函数展开的基组, 应用于原子结构的计算中. 在国内, 中国科学院武汉物理与数学研究所的李白文等^[36-39] 和吴礼金等^[40, 41] 率先将 B -样条应用到里德堡原子的外场效应研究中, 开创了 B -样条在国内原子物理领域应用的先河, 并发展了基于 B -样条基组的相对论多体微扰程序, 进一步推动了相对论原子结构理论的研究.

针对少电子原子结构的精密计算, 精密测量院原子分子外场理论组自主研发了一系列基于 B -样条函数的高精度理论方法, 并将其成功应用于少电

子原子结构与外场响应性质的计算中. 具体而言, 我们团队在类氢体系的研究中, 首次发展了精确求解单电子原子 Dirac 方程的 B -样条基组方法, 高精度地获取了类氢体系的能级结构、多极极化率和长程色散系数^[42-44]. 为了研究两电子原子结构性质, 我们进一步发展了基于 B -样条函数的非相对论组态相互作用方法 (NRCI) 和相对论组态相互作用方法 (RCI), 高精度计算了氦原子和锂离子低能态的动力学偶极极化率^[45,46], 并实现了氦原子系列魔幻波长和幻零波长的相对论理论预言^[47]. 随后, 我们不断改进 RCI 方法, 使其显式地包含有限核质量修正和核反冲修正, 并同时考虑了这些修正及 QED 修正对魔幻波长和幻零波长的影响^[48,49], 实现了氦原子魔幻波长和幻零波长的高精度理论预言. 此外, 还将 RCI 方法推广应用于氦原子其他跃迁下的魔幻波长计算, 并提出了有效抑制氦原子 Stark 频移的理论方案, 为高精度实验光谱测量提供了理论支持^[50,51]. 在 RCI 方法发展的同时, 还首次提出了关联 B -样条方法, 并将其应用于低能态氦原子的静电偶极极化率计算^[52-54] 和贝特对数项计算^[55]. 接下来将详细介绍针对两电子原子结构精密计算所发展的基于 B -样条函数的系列数值理论方法.

2 B -样条方法的发展

图 1 综合展示了当前针对两电子原子体系所发展的三种高精度理论方法: 基于 B -样条的非相对论组态相互作用方法 (B -NRCI), 关联 B -样条方法 (C-BSBFs) 以及基于 B -样条的相对论组态相互作用方法 (B -RCI). 三种方法均选择 B -样条函数作为基函数. 因此, 本文首先概述 B -样条函数相较于其他基函数所展现出的独特优势. 紧接着, 将逐一介绍这三种基于 B -样条函数的理论方法.

2.1 B -样条函数

在物理学领域, 采用有限基组方法求解薛定谔方程的历史悠久, 其核心在于将复杂的微分方程求解过程巧妙地转化为代数方程的本征值问题求解. 随着计算机技术的飞速发展, 在众多类型的基组中, “ B -样条”函数凭借其独特的优势, 在原子分子物理中的应用日益广泛. 具体而言, B -样条函数展现出两大显著特性: “局域性”与“完备性”. 所谓

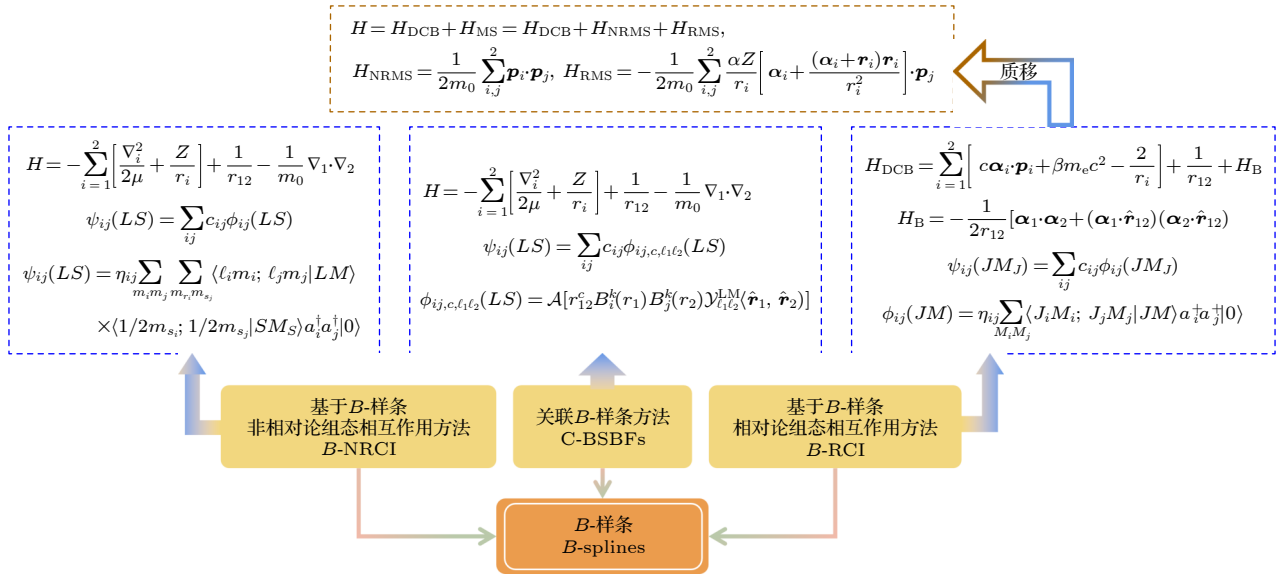

 图 1 基于 B -样条函数的多种高精度理论方法框架图

 Fig. 1. Framework diagram of various high-precision theoretical methods based on B -spline functions.

“局域性”，指的是每个 B -样条函数仅在有限区间内非零，这极大地简化了数值计算，使得计算过程更加高效。而“完备性”则确保了通过 B -样条函数的线性组合，可以逼近任意函数，这为高精度计算提供了坚实的理论基础。

B -样条函数是定义在有限区间 $[0, R]$ 内的一组分段多项式，其递推定义式如下^[30]：

$$B_i^1(r) = \begin{cases} 1 & t_i \leq r < t_{i+1}, \\ 0 & \text{otherwise;} \end{cases}$$

$$B_i^k(r) = \frac{r - t_i}{t_{i+k-1} - t_i} B_i^{k-1}(r) + \frac{t_{i+k} - r}{t_{i+k} - t_{i+1}} B_{i+1}^{k-1}(r),$$

$$i = 1, 2, \dots, N,$$

式中， N 代表 B -样条的个数，而 k 代表 B -样条的阶数。 t_i 构成了 B -样条函数的结点序列，这些结点对于确定 B -样条函数的形态具有决定性作用。 $B_i^k(r)$ 特指第 i 个 k 阶的 B -样条，其定义域局限于结点区间 $[t_i, t_{i+k})$ ，且在此区间内，自变量 r 的最高幂次为 $k-1$ 。因此， B -样条函数不仅具有高度的灵活性，还能够在保持数值稳定性的同时，精确地拟合原子分子的波函数。

在实际操作中， B -样条的结点形式呈现出多样化，主要包括线型结点序列、指数型结点序列、正弦型结点序列以及线型-抛物型结点序列等^[35]，以满足不同体系的计算需求。特别地，在处理原子核附近的复杂波函数形式时，指数型结点分布能够更准确地描述该区域的电子波函数性质，因此备受青

睐。其具体的表达式如下：

$$t_i = r_{\min} + (r_{\max} - r_{\min}) \frac{\exp \left[\gamma_0 \left(\frac{i-1}{n-1} \right) \right] - 1}{\exp(\gamma_0) - 1},$$

$$i = 1, 2, \dots, n,$$

式中，结点所在的区间被定义为 $[r_{\min}, r_{\max}]$ ，该区间被 n 个结点 $\{t_i\}$ 划成 $n-1$ 个子区间。 γ_0 代表指数型结点的关键参数。为了更直观地展示在不同结点分布下 B -样条函数的形态，图 2 和图 3 分别展示了均匀分布型结点和指数型结点的 B -样条函数图像。通过对比这两个图，可以观察到以下现象：在均匀分布结点的样条函数图中，左右两个端点的结点重复度均与样条阶数相同，即均为 $k=7$ 重。特别地，第一个样条在零点处的函数值精确地等于 1，而最后一个样条在 $R=1000$ 端点处的函数值也为 1。然而，在指数型结点分布的样条函数图中，尽管左端点的结点重复度仍为 $k=7$ 重，但右端点的重复度却低于样条阶数，图中展示为三重结点。这种设计巧妙地满足了 s 态的径向波函数在零点处有值的特性，同时也符合非相对论波函数在无穷远处趋于零的边界条件。此外，由于零点附近的样条函数分布相较于中间区域更为密集，因此它能够更准确地描述原子核附近的电子波函数特性。在进行相对论计算时，若选择指数型的结点分布，通常也会将左右两个端点均设置为 k 重结点，以确保计算的准确性和可靠性。

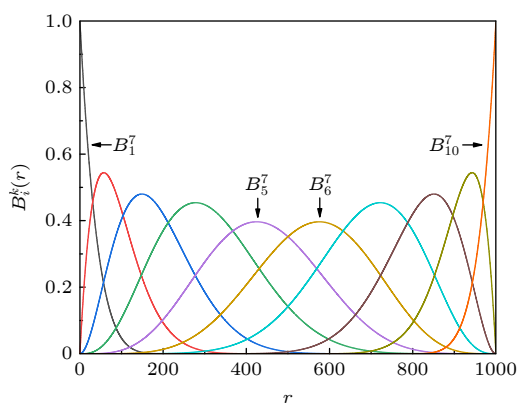


图 2 在 $[0, 1000]$ 区间内, 10 个 7 阶均匀分布型的 B -样条函数

Fig. 2. Ten 7th-order uniformly distributed B -spline functions within the interval $[0, 1000]$.

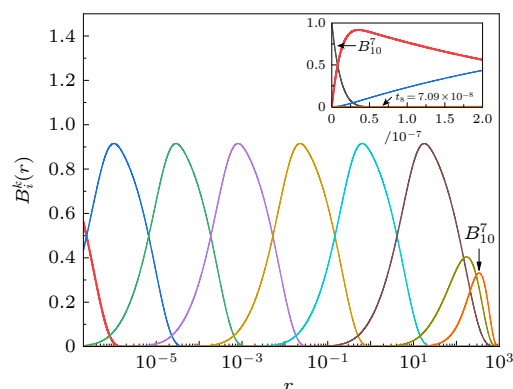


图 3 在 $[0, 1000]$ 区间内, 10 个 7 阶指数分布型的 B -样条函数

Fig. 3. Ten 7th-order exponentially distributed B -spline functions within the interval $[0, 1000]$.

在求解体系的量子本征方程时, 当采用 B -样条函数作为基组, 通常会遇到两类基本的积分问题: 一类是两个 B -样条函数之间的积分, 另一类是 B -样条函数与其导数之间的积分. 为了高效且精确地解决这些多项式积分问题, 通常采用 Gaussian-Legendre 积分方法^[34]来进行数值计算. 该方法的核心在于精心设定高斯点和高斯系数, 确保当被积函数 $f(x)$ 为任意次的多项式时, 积分结果都能达到较高的精度. 在实际应用中, 通常采用区间 $[-1, 1]$ 上的高斯点和高斯系数进行计算. 对于其他积分区间, 可以通过简单的线性变换 $x = \frac{b-a}{2}t + \frac{b+a}{2}$, 巧妙地将积分区间映射到 $[-1, 1]$ 内, 从而利用已知的高斯点和高斯系数进行计算. 在确定具体积分所需的高斯点个数时, 需综合考虑 Gaussian-Legendre 积分的代数精度以及 B -样

条函数的阶数. 对于非严格分段多项式函数的积分, 只要该函数在积分区间内没有奇点, 就可以通过适当增加高斯点的个数来提高积分的计算精度.

2.2 基于 B -样条的非相对论组态相互作用方法

组态相互作用方法 (configuration interaction, CI) 是计算原子结构与外场效应的有效方法之一. 其核心思想是通过构造具有确定角动量和宇称的反对称组态波函数, 并利用这些波函数的线性组来逼近体系的真实波函数. 在 CI 方法中, 哈密顿矩阵元基于这些组态波函数进行计算, 并通过变分原理优化线性组合系数, 从而获得体系的能量和波函数. 因为 CI 方法对虚轨道空间没有任何限制, 所以具有广泛的适用性, 从而能够有效处理少电子原子和多电子原子的结构属性计算问题.

接下来以氢原子为例, 详细介绍基于 B -样条函数的非相对论组态相互作用 (B -NRCI) 方法, 也称传统 B -样条方法. 考虑原子核质量后, 氢原子的非相对论哈密顿量可以表示为^[47]

$$H = - \sum_{i=1}^2 \left[\frac{\nabla_i^2}{2\mu} + \frac{2}{r_i} \right] + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{m_0} \nabla_1 \cdot \nabla_2, \quad (3)$$

在原子单位制下, 电子质量 $m_e = 1$, m_0 代表原子核质量. $\mu = m_e m_0 / (m_e + m_0)$ 表示电子的约化质量, 它描述了电子相对于原子核运动时的有效质量. r_i 为第 i 个电子相对于原子核的位置坐标, $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ 表示两个电子之间的距离, $1/r_{12}$ 则代表两电子间的库仑相互作用. (3) 式中最后一项代表质量极化项. 在无穷核质量情况下, 质量极化项为零.

对于具有确定总轨道角动量 L 和自旋角动量 S 的两电子体系, 其波函数 $\psi(LS)$ 可以通过组态波函数 $\phi_{ij}(LS)$ 进行线性展开, 具体形式如下:

$$\psi(LS) = \sum_{ij} c_{ij} \phi_{ij}(LS), \quad (4)$$

而组态波函数 $\phi_{ij}(LS)$ 是单电子波函数的线性组合:

$$\begin{aligned} \phi_{ij}(LS) = & \eta_{ij} \sum_{m_i m_j} \sum_{m_{s_i} m_{s_j}} \langle \ell_i m_i; \ell_j m_j | LM \rangle \\ & \times \langle 1/2 m_{s_i}; 1/2 m_{s_j} | SM_S \rangle \chi(r_1, r_2), \end{aligned} \quad (5)$$

其中, $\chi(r_1, r_2)$ 代表两电子的 Slater 波函数, 它是

通过将两电子各自的空间波函数按照特定的规则组合得到. η_{ij} 为归一化系数, 其定义如下:

$$\eta_{ij} = \begin{cases} 1, & i \neq j, \\ \frac{1}{\sqrt{2}}, & i = j, \end{cases} \quad (6)$$

满足 $\eta_{ij} = \eta_{ji}$. Clebsch-Gordan 系数 $\langle \ell_i m_i; \ell_j m_j | LM \rangle$ 和 $\langle 1/2 m_{s_i}; 1/2 m_{s_j} | SM_S \rangle$ 分别表示轨道-轨道和自旋-自旋耦合. 方程 (5) 中的求和部分表示对磁量子数 $m_i, m_j, m_{s_i}, m_{s_j}$ 进行求和. 因此, 最终的组态波函数是与这些磁量子数无关的, 只与它们耦合后的总量子数 L, M, S, M_S 相关. 此外, 由于 Clebsch-Gordan 系数具有交换对称性, 即 $\langle \ell_i m_i; \ell_j m_j | LM \rangle = \langle \ell_j m_j; \ell_i m_i | LM \rangle$ (这一性质同样适用于自旋部分), 这一特性确保了组态波函数在电子交换下满足如下的对称性条件:

$$V_{ijkl} = \eta_{ij}\eta_{kl} \left[\sum_{\nu} (-1)^{\ell_j - \ell_k + L + \nu} \begin{Bmatrix} \ell_i & \ell_j & L \\ \ell_\ell & \ell_k & \nu \end{Bmatrix} X_{\nu}(ijk\ell) + \sum_{\nu} (-1)^{\ell_j - \ell_k + S + \nu} \begin{Bmatrix} \ell_i & \ell_j & L \\ \ell_k & \ell_\ell & \nu \end{Bmatrix} X_{\nu}(ij\ell k) \right], \quad (10)$$

式中, 括号里的第一项代表直接积分项, 第二项为交换积分项, 它们的具体积分形式可参考文献 [45]. 在方程 (9) 中, $(MP)_{ijkl}$ 为质量极化项的矩阵元, 其展开形式为

$$(MP)_{ijkl} = \eta_{ij}\eta_{kl} \left[(-1)^{\ell_j - \ell_k + L} \begin{Bmatrix} \ell_i & \ell_j & L \\ \ell_\ell & \ell_k & 1 \end{Bmatrix} X_{MP}(ijk\ell) + (-1)^{\ell_j - \ell_k + S} \begin{Bmatrix} \ell_i & \ell_j & L \\ \ell_k & \ell_\ell & 1 \end{Bmatrix} X_{MP}(ij\ell k) \right]. \quad (11)$$

当选用 B -样条函数来展开单电子波函数时, 两电子原子的组态波函数可以表述为两个 B -样条函数的直积形式, 具体如下所示:

$$\phi_{ij}(LS) = B_i(r_1)B_j(r_2)\mathcal{Y}_{\ell_1\ell_2}^{LM}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) + (-1)^{\ell_1 + \ell_2 + L + S} B_j(r_1)B_i(r_2)\mathcal{Y}_{\ell_2\ell_1}^{LM}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2), \quad (12)$$

其中, $\mathcal{Y}_{\ell_1\ell_2}^{LM}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2)$ 代表耦合的球谐函数.

在处理少电子原子体系中的强关联问题时, 传统的基于 B -样条函数的 NRCI 方法通常通过增加组态的分波数目 ℓ_1 和 ℓ_2 来提升数值计算的精度. 具体操作时, 预先设定一个最大分波数 $\ell_{\max}$, 然后将基函数的两个轨道角动量 ℓ_1 和 ℓ_2 从 0 逐步增加到 $\ell_{\max}$. 然而, 这种方法的效果存在局限性, 如表 1 所列: 即使分波数目增至 80, 氢原子基态能量的收敛结果也仅能精确到 7—8 位有效数字, 这对于简单原子的精密计算而言远远不够. 此外, 随着分波数目的增加, 组态数目会呈现指数级增长, 导致计

$$\phi_{ji}(LS) = (-1)^{\ell_i + \ell_j + L + S} \phi_{ij}(LS). \quad (7)$$

进一步地, 根据两电子体系的哈密顿方程 $H\psi(LS) = \lambda\psi(LS)$, 应用变分原理对哈密顿矩阵方程进行处理后可得到:

$$\frac{\partial}{\partial c_{ij}} \{ \langle \psi(LS) | H | \psi(LS) \rangle - \lambda \langle \psi(LS) | \psi(LS) \rangle \} = 0, \quad (8)$$

将 (8) 式进行化简, 可以得到如下的组态方程:

$$\sum_{k\ell} \left[(\varepsilon_i + \varepsilon_j) \delta_{ik} \delta_{jl} + V_{ijkl} + (MP)_{ijkl} \right] c_{kl} = \lambda c_{ij}, \quad (9)$$

其中, 本征能量为 λ , 与之对应的本征波函数的系数为 c_{ij} . V_{ijkl} 为两电子的库仑相互作用矩阵元, 其具体展开形式为 [47]

算量急剧上升, 对计算资源的需求大幅增加, 且难以获得理想的线性计算效率的提升.

2.3 关联 B -样条基组方法

为了在提高数值计算精度的同时, 兼顾计算时间和计算量的需求, 我们自主发展了关联 B -样条基组方法 (C-BSBFs). 该方法的核心创新在于, 在基函数的构造中直接引入了电子-电子间的关联坐标 r_{12} , 其具体形式为 [52]

$$\phi_{ij,c,\ell_1\ell_2}(LS) = r_{12}^c B_i(r_1)B_j(r_2)\mathcal{Y}_{\ell_1\ell_2}^{LM}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) + (-1)^{\ell_1 + \ell_2 + L + S} r_{12}^c B_j(r_1)B_i(r_2)\mathcal{Y}_{\ell_2\ell_1}^{LM}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2), \quad (13)$$

其中 c 的取值决定了是否包含关联项. 当 $c = 0$ 时, 它回归到传统的 B -样条基函数 (如方程 (12) 所示); 而当 $c = 1$ 时, 上述基函数直接包含了电子间的关联相互作用. 这意味着, C-BSBFs 方法不仅充分保

表 1 无穷核质量下, 氦原子基态非相对论能量 (原子单位) 随最大分波数 $\ell_{\max}$ 增加的收敛性检验
 Table 1. Convergence test for the non-relativistic energy (in a.u.) of ground-state helium with infinite nuclear mass, as the maximum partial wave $\ell_{\max}$ increases.

$\ell_{\max}$	<i>B</i> -NRCI Method [56]	$\ell_{\max}$	C-BSBFs Method [52]
60	-2.903724240750	1	-2.9037242683
65	-2.903724262547	2	-2.90372437687
70	-2.903724278413	3	-2.90372437696
75	-2.903724290199	4	-2.903724376999
80	-2.903724299061		
Ref. [13]	-2.90372437703411960		

留了 *B*-样条函数的优异特性, 还有效地考虑了电子间的关联效应. 因此, 在处理强关联的能态时, 该方法展现出了显著的优越性.

表 1 对比了关联 *B*-样条方法和传统 *B*-样条 NRCI 方法在氦原子基态非相对论能量计算上的收敛性. 数据显示, C-BSBFs 方法具有快速的收敛性, 仅用 1 个分波数即可达到传统 *B*-NRCI 方法使用 65 个分波时的能量精度. 当 C-BSBFs 方法使用 4 个分波时, 其计算结果与 Hylleraas 方法的结果有 10 位相同数字. 相比之下, 传统 *B*-NRCI 方法即使使用 80 个分波, 也仅能与 Hylleraas 变分法下的结果符合到 7 位有效数字. 因此, 在电子间强关联能级计算中, C-BSBFs 方法能显著提升计算效率和精度.

2.4 基于 *B*-样条的相对论组态相互作用方法

B-NRCI 方法和 C-BSBFs 方法都是从薛定谔方程出发, 通过构建组态波函数来求解体系的本征方程, 但两者所获得的能量和波函数均未包含相对论修正. 为了全面考虑两电子原子中核与电子相互作用的全阶相对论效应, 我们进一步发展了基于 *B*-样条函数的相对论组态相互作用 (*B*-RCI) 方法.

在相对论框架下, 两电子体系的 Dirac-Coulomb-Breit (DCB) 哈密顿量表示为 [49]

$$H_{\text{DCB}} = \sum_{i=1}^2 \left[c\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{p}_i + \beta m_e c^2 - \frac{2}{r_i} \right] + \frac{1}{r_{12}} + H_{\text{B}}, \quad (14)$$

其中, c 代表光速, $\boldsymbol{\alpha}_i$ 和 β 代表 4×4 的狄拉克矩阵, $\mathbf{p}_i$ 为电子动量算符, 而 H_{B} 则是描述电子-电子之间通过交换光子产生相互作用的 Breit 算符. 在只考虑单光子 (虚光子) 交换、且没有高阶或动态修正时, Breit 相互作用算符可写为 [49,57]

$$H_{\text{B}} = -\frac{1}{2r_{12}} [\boldsymbol{\alpha}_1 \cdot \boldsymbol{\alpha}_2 + (\boldsymbol{\alpha}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12})(\boldsymbol{\alpha}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12})]. \quad (15)$$

在计算少电子原子的结构性质时, 考虑 Breit 相互作用至关重要. 以类氢的 Li^+ 离子为例, 只有包含 Breit 相互作用, 才能正确得到 2^3P 态的精细能级结构顺序.

对于总角动量为 J 、磁量子数为 M_J 的两电子原子波函数 $\psi(JM_J)$, 可以表示为组态波函数 $\phi_{ij}(JM_J)$ 的线性组合:

$$\psi(JM_J) = \sum_{ij} c_{ij} \phi_{ij}(JM_J), \quad (16)$$

其中, 组态波函数的展开形式如下:

$$\phi_{ij}(JM_J) = \eta_{ij} \sum_{m_i m_j} \langle j_i m_i; j_j m_j | JM_J \rangle \chi(r_1, r_2), \quad (17)$$

式中 $\chi(r_1, r_2)$ 代表两电子的 Slater 波函数, Clebsch-Gordan 系数则用于描述两电子角动量的 jj 耦合, 并在耦合过程中对磁量子数进行了求和. 因此, 组态波函数的最终形式与单个电子的磁量子数无关. 此外, 由于 Clebsch-Gordan 系数具有交换对称性, 因此所构建的组态波函数也自然满足相应的电子交换关系:

$$\phi_{ji}(JM_J) = (-1)^{j_i+j_j+J+1} \phi_{ij}(JM_J), \quad (18)$$

进一步, 考虑到单电子态的总角动量量子数总是半奇数的特性, 在构建相对论组态波函数时需要遵循一条重要规则: 当体系总角动量 J 为奇数时, 用于构建组态波函数的两个单电子态必须是不同的. 此外, 在相对论框架下构建组态时, 需要特别注意的是, 在求解单电子 Dirac 方程的过程中, 会出现负能态问题. 在电学性质的计算中, 由于负能态的影响相对较小, 通常仅采用正能态来构造组态, 这种计算方式被称为 no-pair 计算. 然而, 在计算磁学性质时, 负能态的贡献变得显著, 有时甚至能改变

数值结果的符号^[58]. 因此, 为了准确描述负能态效应, 必须将负能态直接纳入组态的构建中, 这种计算方式则被称为 pair 计算.

在成功构建组态波函数之后, 类似于 NRCI 方法, 利用变分原理对体系的哈密顿方程进行变分处理后, 进而推导出如下的相对论组态方程:

$$V_{ijkl} = \eta_{ij}\eta_{kl} \left[\sum_{\nu} (-1)^{j_j+j_k+J+\nu} \begin{Bmatrix} j_i & j_j & J \\ j_l & j_k & \nu \end{Bmatrix} X_{\nu}(ijkl) + \sum_{\nu} (-1)^{j_j+j_k+\nu} \begin{Bmatrix} j_i & j_j & J \\ j_k & j_l & \nu \end{Bmatrix} X_{\nu}(ijlk) \right]. \quad (20)$$

若不考虑 Breit 相互作用, 则 (20) 式中直接积分部分的矩阵元可以具体表达为

$$X_{\nu}(ijkl) = (-1)^{\nu} \langle \kappa_i \| C^{\nu} \| \kappa_k \rangle \langle \kappa_j \| C^{\nu} \| \kappa_l \rangle R_{\nu}(ijkl); \quad (21)$$

若考虑 Breit 相互作用, 则只需把 $X_{\nu}(ijkl)$ 替换为 $X_{\nu}(ijkl) + M_{\nu}(ijkl) + N_{\nu}(ijkl)$, 其中 $M_{\nu}(ijkl)$ 和 $N_{\nu}(ijkl)$ 的具体表达式分别为

$$\begin{aligned} M_{\nu}(ijkl) = & (-1)^{\nu} \langle \kappa_i \| C^{(\nu)}(\hat{r}_1) \| \kappa_k \rangle \langle \kappa_j \| C^{(\nu)}(\hat{r}_2) \| \kappa_l \rangle \times \frac{\nu(\nu+1)}{2\nu+1} \left[\frac{1}{2\nu-1} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{r_{<}^{\nu-1}}{r_{>}^{\nu}} P_{ik}(r_1) P_{jl}(r_2) \right. \\ & + \frac{1}{2\nu+3} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{r_{<}^{\nu+1}}{r_{>}^{\nu+2}} Q_{ik}(r_1) Q_{jl}(r_2) - \frac{1}{2} \int_0^{\infty} dr_1 \int_0^{r_1} dr_2 \left(\frac{r_{<}^{\nu-1}}{r_{>}^{\nu}} - \frac{r_{<}^{\nu+1}}{r_{>}^{\nu+2}} \right) Q_{ik}(r_1) P_{jl}(r_2) \\ & \left. - \frac{1}{2} \int_0^{\infty} dr_1 \int_{r_1}^{\infty} dr_2 \left(\frac{r_{<}^{\nu-1}}{r_{>}^{\nu}} - \frac{r_{<}^{\nu+1}}{r_{>}^{\nu+2}} \right) P_{ik}(r_1) Q_{jl}(r_2) \right], \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} N_{\nu}(ijkl) = & (-1)^{\nu+1} \langle -\kappa_i \| C^{(\nu)}(\hat{r}_1) \| \kappa_k \rangle \langle -\kappa_j \| C^{(\nu)}(\hat{r}_1) \| \kappa_l \rangle \\ & \times \frac{(\kappa_i + \kappa_k)(\kappa_j + \kappa_l)}{\nu(\nu+1)} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{r_{<}^{\nu}}{r_{>}^{\nu+1}} V_{ik}(r_1) V_{jl}(r_2), \end{aligned} \quad (23)$$

(20)–(23) 式中径向函数的具体展开形式可以参见文献^[57].

3 B-样条方法的应用

3.1 辐射修正中 Bethe-logarithm 项的计算

1947 年, Lamb 和 Retherford^[59] 通过微波技术揭示了一个重要现象: 氢原子 $2s_{1/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 态并非如 Dirac 理论预言的那样完全简并, 而是存在 1057 MHz 的能量差异. 这一现象被命名为兰姆位移 (Lamb shift). 同年, Bethe 基于量子化的辐射场理论, 深入探究了电子与其自身辐射的虚光子之间的相互作用所引起的电子自能修正, 并据此预测出 $2s_{1/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 态之间的能量差为 1040 MHz, 这一预测与实验结果相符合, 从而成功解释了兰姆位移. 兰姆位移的发现极大地推动了量子电动力学

$$\sum_{k\ell} [(\varepsilon_i + \varepsilon_j) \delta_{ik} \delta_{jl} + V_{ijkl}] c_{kl} = \lambda c_{ij}, \quad (19)$$

其中, 本征能量为 λ , 与之对应的本征波函数系数为 c_{ij} . 在相对论计算框架下, 两体相互作用矩阵元 V_{ijkl} 由库仑相互作用和 Breit 相互作用两部分组成^[47,57]:

(QED) 理论的发展.

根据 QED 理论, 原子能级的 QED 修正领头项包括电子自能、真空极化、反常磁矩以及 QED 效应对电子-电子相互作用的修正. 对于两电子原子的能级而言, QED 修正中领头项的具体表达式为^[13,60]

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{QED}} = & \frac{4}{3} Z \alpha^3 \langle \delta(\mathbf{r}_1) \\ & + \delta(\mathbf{r}_2) \rangle \left\{ \left[\ln(Z\alpha)^{-2} + \frac{19}{30} \right] - \beta(nLS) \right\} \\ & + \alpha^3 \left(\frac{14}{3} \ln \alpha + \frac{164}{15} \right) \langle \delta(\mathbf{r}_{12}) \rangle - \frac{14}{3} \alpha^3 Q, \end{aligned} \quad (24)$$

其中 Q 项定义为

$$Q = \left(\frac{1}{4\pi} \right) \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \langle r_{ij}^{-3}(\epsilon) + 4\pi(\gamma + \ln \epsilon) \delta(\mathbf{r}_{12}) \rangle. \quad (25)$$

在 (24) 式和 (25) 式中, α 代表精细结构常数, Z 代

表核电荷数, $\langle \delta(\mathbf{r}_i) \rangle$ 表示电子在核位置处出现的几率, $\langle \delta(\mathbf{r}_{12}) \rangle$ 代表两个电子同时出现在同一位置的几率, γ 表示欧拉常数, ϵ 是以 $r_{12} = 0$ 为球心的半径, $\beta(nLS)$ 为贝特对数项 (Bethe logarithm, BL).

随着精密测量物理领域实验精度的不断提升, 对理论计算的精度也提出了更高要求. 在计算少电子原子的结构属性时, 除了必须考虑相对论修正之外, 还需逐步考虑 QED 修正. 其中, BL 项作为 QED 领头项中的重要组成部分, 往往成为 QED 修正计算中不确定性的主要来源. 这是由于 BL 项的计算涉及对中间态的几乎发散的无限求和, 而这些求和的主要贡献来自极高的激发态. 因此, BL 项的精确计算是精密结构理论研究中的关键科学问题, 对于解决少电子原子精密光谱实验与理论之间的差异起着至关重要的作用.

值得注意的是, 尽管 BL 项属于量子电动力学的范畴, 但根据 Bethe 的计算, 它本质上反映了电子自能的非相对论部分^[59]. 由于 BL 项是在非相对论框架下定义的, 因此我们基于非相对论量子电动力学对其进行计算. 在加速度规范下, BL 项的定义为^[61–63]

$$\beta(n_0 L_0) = \frac{B}{C}, \quad (26)$$

其中,

$$B = \sum_n \left| \langle 0 | \sum_i \frac{Z \mathbf{r}_i}{r_i^3} | n \rangle \right|^2 (E_n - E_0)^{-1} \ln |E_n - E_0|, \quad (27)$$

$$C = \begin{cases} \sum_n \left| \langle 0 | \sum_i \frac{Z \mathbf{r}_i}{r_i^3} | n \rangle \right|^2 (E_n - E_0)^{-1}, \\ \text{for } S \text{ states,} \\ 2Z^4/n_0^3, \quad \text{otherwise.} \end{cases} \quad (28)$$

在 (26)–(28) 式中, n_0 和 L_0 分别代表初态的主量子数和角动量量子数, $|0\rangle$ 代表初态波函数, 对应的能量为 E_0 ; $|n\rangle$ 代表在偶极跃迁过程中所有被允许的中间态, 这些中间态既包含束缚态也包含连续态, 对应的能量为 E_n . $\mathbf{r}_i$ 表示第 i 个电子相对于原子核的位置矢量.

长久以来, BL 项的精确计算一直是少电子原子精密光谱理论研究中的一大难题. 从上述表达式可以看出, BL 项的主要贡献来源于高能单双激发态. 然而, 标准的变分方法难以准确获取这些高

能激发态, 导致能量带来的误差通常远大于矩阵元所带来的误差^[61,63,64]. 为了解决这一问题, 我们采取了多种策略. 一方面, 致力于修正和优化各种基函数, 确保这些函数能够同时高精度地模拟低能态和高激发态. 另一方面, 利用偶极矩阵元在不同规范下的等价性, 计算不同规范下的 BL 项, 以进行交叉验证. 特别地, 在速度-加速度混合规范的计算中, BL 项的计算甚至能够避免直接涉及能量项, 而仅依赖于波函数^[64]. 此外, 在实际的数值计算过程中, 还可以利用 Wigner-Eckart 定理对磁量子数进行求和, 以简化 BL 项的表达式. 简化后的 BL 项在不同规范下的具体表达式可参考文献^[65].

目前, 氢原子基态、低激发态以及里德堡态的 BL 计算已取得显著的进展, 相关研究成果见参考文献^[66,67]. 然而, 对于氢原子及类氢离子体系的研究, 早期的 BL 变分计算主要是基于速度规范下出发, 所得结果的有效数字仅有 2–3 位^[68,69]. 1961 年, Schwartz^[70] 提出了一种创新的 BL 积分表示方法, 该方法使得氢原子基态的 BL 计算结果为 2.9837(40). 2000 年, Drake 和 Goldman^[63] 发展了赝态求和法, 该方法显著提升了氢原子低激发态 BL 计算的精度, 达到 9 位有效数字. 随后, Korobov^[71–73] 对 Schwartz 的积分表示法进行了改进和优化, 得到了具有 11–14 位精确数字的氢原子基态以及高激发态的 BL 值.

2013 年, B -样条基组被成功地应用于氢原子的 BL 计算中^[67], 并获得了高精度的数值结果. 该方法充分利用 B -样条函数的近似完备性、局域性以及结点连续可调性等优点, 能够在加速度规范下, 同时高精度地计算出氢原子低能态和高激发态的 BL 值. 具体来说, 在氢原子基态的计算中, 用 450 个 B -样条将 BL 计算精度提升到 24 位有效数字; 而对于主量子数高达 $n = 210$ 的高里德堡态, 得到的 BL 结果也具有 10 位有效数字. 表 2 详细列出了在调节指数结点参数 γ_0 后, 第一个非零结点位置、获得的最大中间态能量与 BL 计算精度之间的具体关系^[67]. 由表 2 可以发现: 随着 γ_0 增大, 第一个非零结点 t_1 的量级将变小, 中间态的最大能量 $E_{\max}$ 的量级变大, 使得最终得到的 BL 项的精度变高. 除此之外还发现: 第一个非零结点 t_1 的量级可以作为预测 BL 项计算精度的一个近似指标.

为了进一步验证 B -样条函数在少电子原子 BL 计算中的适用性, 结合 CI 方法将 B -样条基组

应用于氦原子 BL 的计算中. 具体计算过程如下: 首先, 采用基于 B -样条函数的 NRCI 方法, 在速度规范、加速度规范以及速度-加速度混合规范下, 分别计算了氦原子 $n^1,3S(n \leq 8)$ 态的 BL 项. 不同规范下所得的 BL 结果均具有 6—8 位有效数字^[65], 且结果相互一致, 这验证了 B -样条函数下 NRCI 方法的可靠性. 其次, 针对强关联的单重态, 利用关联 B -样条基组方法 (C-BSBFs), 计算了氦原子 $n^1S(n \leq 10)$ 一系列能态在加速度规范和混合规范下的 BL 值. 表 3 选择性地给出了不同方法下氦原子单重态 BL 结果的对比. 从表中可以明显看出, 与 Korobov^[73] 得到的高精度结果相比, 对于基态,

表 2 加速度规范下, 氢原子基态贝特对数项 $\beta(1s)$ (原子单位) 随指数结点参数 γ_0 的变化. 其中, t_1 为第一个非零结点, $E_{\max}$ 为中间态的最大能量值. 在计算过程中, 样条个数 $N = 300$, 样条阶数 $k = 15$, 盒子半径 $R_0 = 200$ 个原子单位

Table 2. Values of the Bethe logarithm $\beta(1s)$ (in a.u.) for the ground-state hydrogen in the acceleration gauge, evaluated at different knot sequences. Where γ_0 denotes the parameter of exponential knot sequences, t_1 represents the first interior knot point, and $E_{\max}$ indicates the highest energy. All calculations are carried out using the same set of parameters: $N = 300$, $k = 15$, and $R_0 = 200$ a.u.

γ_0	t_1	$E_{\max}$	$\beta(1s)$
0.005	4.10×10^{-1}	5.76×10^3	2.258
0.025	2.41×10^{-2}	1.59×10^6	2.2890
0.035	4.59×10^{-3}	4.32×10^7	2.29061
0.045	8.06×10^{-4}	1.38×10^9	2.290915
0.065	2.17×10^{-5}	1.83×10^{13}	2.2909796
0.075	3.43×10^{-7}	7.23×10^{15}	2.29098109
0.085	5.32×10^{-7}	2.96×10^{18}	2.290981330
0.105	1.23×10^{-9}	5.38×10^{20}	2.2909813741
0.115	1.84×10^{-10}	2.36×10^{22}	2.29098137505
0.125	2.74×10^{-10}	1.05×10^{23}	2.29098137518
0.135	4.04×10^{-11}	4.75×10^{23}	2.2909813752020
0.145	5.94×10^{-12}	2.16×10^{25}	2.29098137520502
0.165	1.26×10^{-13}	4.65×10^{28}	2.290981375205541
0.175	1.83×10^{-14}	2.17×10^{30}	2.2909813752055506
0.185	2.65×10^{-15}	1.03×10^{32}	2.29098137520555206
0.195	3.82×10^{-16}	4.86×10^{33}	2.29098137520555227
0.205	5.49×10^{-17}	2.32×10^{35}	2.290981375205552296
0.225	1.13×10^{-18}	5.35×10^{38}	2.29098137520555230124
0.235	1.60×10^{-19}	6.31×10^{39}	2.2909813752055523013355

采用加速度规范下的关联样条基组方法计算得到的 BL 结果^[55], 精度相较于传统 B -NRCI 方法^[65] 有了显著提升, 至少提高了 4 个数量级. 同样地, 在加速度规范下, 对于 2^1S 和 3^1S 态的 BL 结果, 关联样条基组方法也展现出了更高的精度, 相较于传统样条方法提高了 3 个数量级. 此外, 使用关联样条基矢进行计算时, 不同规范下的 BL 结果之间的符合程度也提高了 1—2 位有效数字.

综合对比当前氢原子和氦原子的 BL 计算结果 (参见文献^[65,67] 以及表 2 和表 3), 可以得出以下结论: 当 B -样条基组足够大时, 速度规范、加速度规范和长度规范均能得到收敛性良好的计算结果. 然而, 加速度规范的收敛速度相较于速度规范更快, 而这两种规范的结果又都优于长度规范. 此外, 关联 B -样条方法相较于传统 B -样条方法, 展现出更快的收敛速度和更高的数值精度. 因此, 在少电子原子结构属性的 QED 修正计算中, 采用在加速度规范或混合规范下的关联 B -样条方法来计算 BL 项, 无疑是一个更为优越的策略.

表 3 不同方法计算得到的氦原子 $n^1S(n = 1-7)$ 态贝特对数的比较. 第二列和第三列的第一项数据来自加速度规范, 而第二项数据来自速度-加速度混合规范. 括号中的数字表示计算结果的不确定度

Table 3. Comparison of Bethe logarithms for the $n^1S(n = 1-7)$ states of helium obtained from different methods. The first entries in the second and third columns are from the acceleration gauge, while the second entries are from the mixed velocity-acceleration gauge. The Numbers in parentheses represent the computational uncertainties.

State	B -NRCI ^[65]	C-BSBFs ^[55]	Integration method ^[73]
1^1S	4.37034(2) 4.37014(2)	4.37016022(5) 4.3701601(1)	4.3701602230703(3)
2^1S	4.36643(1) 4.366412(1)	4.36641271(1) 4.3664127(1)	4.366412726417(1)
3^1S	4.369170(1) 4.3691643(2)	4.36916480(6) 4.3691648(1)	4.369164860824(2)
4^1S	4.369893(1) 4.3698903(5)	4.36989065(5) 4.3698906(1)	4.369890632356(3)
5^1S	4.370152(3) 4.3701511(2)	4.3701520(1) 4.3701519(1)	4.370151796310(4)
6^1S	4.37027(1) 4.370266(2)	4.370267(1) 4.370267(1)	4.370266974319(5)
7^1S	4.37033(1) 4.37033(1)	4.370326(1) 4.370326(1)	4.370325261772(5)

3.2 极化率的计算

当原子处于线偏振的外电场或激光场中时, 其能级会发生不同程度的移动, 即 Stark 频移. 当外电场是行波场时, 原子单个能级的 Stark 频移可展开为

$$\Delta E_{\text{stark}} = -\frac{1}{c\varepsilon_0}\alpha_1(\omega)I - \frac{1}{6c^2\varepsilon_0^2}\gamma(\omega)I^2, \quad (29)$$

而当外电场是魔幻的晶格场时, 原子单个能级的 Stark 频移则展开为

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{stark}} = & \frac{\partial\alpha_1(\omega)}{\partial v}\delta\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{E_R}{U}} - 1\right)I \\ & - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{E_R}{U}}\alpha^{\text{QM}}(\omega)I \\ & - \frac{1}{4}\left(\frac{3}{4}\frac{E_R}{U} - \sqrt{\frac{E_R}{U}} + 1\right)\gamma(\omega)I^2, \quad (30) \end{aligned}$$

其中, $\alpha_1(\omega)$ 和 $\gamma(\omega)$ 分别代表原子某个能级的动力学电偶极极化率和超极化率, $\alpha^{\text{QM}}(\omega)$ 代表动力学电四极与磁偶极极化率之和, I 表示光强强度, ω 为激光场的频率, ε_0 是真空介电常数, 而 E_R 和

U 则分别代表原子的反冲能量和光阱的势阱深度.

由 (29) 式和 (30) 式可以看到, 极化率作为原子的基本结构性性质, 描述了原子因感受到外电场作用而偏离正常电子云形状的程度, 也是定量分析体系 Stark 频移和黑体辐射频移的重要理论参数. 随着精密测量物理的兴起, 人们对极化率计算精度的要求越来越高. 这是因为高精度的原子极化率在外场效应的准确评估、魔幻光晶格实验方案的设计^[74,75]、高里德堡原子有效极化势的构建^[76,77]、QED 理论的检验^[6]、温度和压力标准的计量^[78,79]、以及宇称不守恒的检验^[80] 等方面有着广泛而重要的应用.

对于量子态为 $|n_g L_g M_g\rangle$ 的初态, 其非相对论动力学电偶极极化率可通过中间态求和方法表示^[81]:

$$\alpha_1(\omega) = \alpha_1^S(\omega) + \frac{3M_g^2 - L_g(L_g + 1)}{L_g(2L_g - 1)}\alpha_1^T(\omega), \quad (31)$$

其中, $\alpha_1^S(\omega)$ 和 $\alpha_1^T(\omega)$ 分别代表标量和张量极化率, 它们的具体展开形式为^[47,48]

$$\alpha_1^S(\omega) = \sum_{n \neq g} \frac{f_{gn}^{(1)}}{(\Delta E_{gn})^2 - \omega^2}, \quad (32)$$

$$\alpha_1^T(\omega) = \sum_{n \neq g} (-1)^{L_g + L_n} \sqrt{\frac{30(2L_g + 1)L_g(2L_g - 1)}{(2L_g + 3)(L_g + 1)}} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ L_g & L_g & L_n \end{Bmatrix} \frac{f_{gn}^{(1)}}{(\Delta E_{gn})^2 - \omega^2}, \quad (33)$$

式中, $f_{gn}^{(1)}$ 为电偶极振子强度, 其展开形式如下:

$$f_{gn}^{(1)} = \frac{2|\langle N_g L_g \| T_1 \| N_n L_n \rangle|^2 \Delta E_{gn}}{3(2L_g + 1)}, \quad (34)$$

其中, $\Delta E_{gn} = E_n - E_g$ 表示初态 $|N_g L_g\rangle$ 与中间态 $|N_n L_n\rangle$ 的跃迁能量, T_1 是电偶极跃迁算符. 当频率 $\omega = 0$ 时, 对应的极化率称为静电极化率. 关于其他多极极化率和超极化率的详细表达式, 可参考文献^[22]. 此外, 对于相对论情况下极化率的普适公式, 只需将非相对论下极化率公式中的量子数 L 和 M 分别替换为量子数 J 和 M_J 即可.

对于氦原子低能态的静电极化率, 首先采用 B -样条函数下的 NRCI 方法, 求解两电子的薛定谔方程. 然后通过中间态求和方法, 计算了在长度、速度和加速度三种规范下, 氦原子 2^3S , 3^3S , 2^3P 和 3^3P 的静电偶极极化率. 进一步, 利用长度规范下的振子强度和跃迁能量, 计算了 2^3S 和 2^3P 态到第二激发阈值, 以及 3^3S 和 3^3P 态到离化阈值

附近的动力学偶极极化率^[45]. 对比发现, 长度和速度规范下的结果符合良好, 而加速度规范下的精度相对较低^[45]. 与 Hylleraas 方法下的结果相比, 长度和速度规范下的静电极化率符合程度分别在 10^{-7} 和 10^{-6} 的水平.

其次, 针对氦原子 $2^3S \rightarrow 3^3S$ 和 $2^3S \rightarrow 2^1P$ 两条禁戒跃迁谱线, 我们发现有限核质量效应和相对论效应对谱线能量的影响相当显著. 因此, 采用 B -样条函数下的 RCI 方法, 求解显含有限核质量算符的 DCB 哈密顿方程, 得到了初态及中间态的能量和波函数. 随后, 通过态求和方法计算了 ^4He 和 ^3He 体系的 2^3S_1 , 3^3S_1 和 2^1P_1 的相对论静电偶极极化率^[50,51]. 目前, 3^3S_1 三重态的相对论静电偶极极化率的相对误差优于 10^{-6} , 而单重态 2^1P_1 的静电极化率相对误差在同等计算规模下仅为 10^{-4} . 值得注意的是, 在相对论极化率的计算中, 我们选择了长度规范, 以有效抑制负能态对偶极跃迁算符的

影响 [82,83].

为了进一步提高单重态极化率的计算精度, 将关联 B -样条基组方法应用于氦原子非相对论极化率的计算中 [54]. 同时, 采用微扰方法高精度计算极化率的相对论和 QED 修正. 在计算过程中, 为了降低数值积分中奇异算符对波函数局域行为的要求, 采用全局算符方法 [53,84]. 此外, 还采用四精度计算以提升收敛精度, 并利用标准矩阵乘法的开源程序包 GEMM 来提高计算效率.

表 4 展示了采用关联 B -样条基组方法计算得到的氦原子单重态的静电偶极极化率. 通过比较可以发现: 引入关联样条基矢后, 仅需 4 个分波, 非相对论计算结果便能收敛到 12 位有效数字, 与指数关联的 Slater 基矢方法下的结果 [78] 相符合. 进一步考虑相对论修正后, 我们的结果与文献 [78] 中的结果具有 11 位相同的有效位数. 再考虑 QED 修正之后, 两者仍有 7 位相同的有效位数. 此外,

表 4 氦-4 原子基态静电偶极极化率 (原子单位) 的结果比较. “NR”表示非相对论极化率, “Rel.”表示相对论极化率, “Total”表示考虑 QED 修正后的最终极化率. 括号中的数字表示计算结果的不确定度 Table 4. Comparison of the static dipole polarizability $\alpha_1(0)$ (in a.u.) for the ground state of ^4He . “NR” denotes the non-relativistic polarizability, “Rel.” represents the relativistic polarizability, and “Total” stands for the final polarizability including QED corrections. The numbers in parentheses indicate the computational uncertainties.

	C-BSBFs [54]	Ref. [78]
NR	1.383809986408(2)	1.383809986408(1)
Rel.	1.38372953306(7)	1.3837295330(1)
Total	1.38376080(24)	1.38376077(14)

表 5 关联 B -样条基组方法计算的氦-4 原子 n^1S_0 ($n = 2-7$) 和 n^3S_1 ($n = 2-7$) 激发态的静电偶极极化率 (原子单位). 对于 n^3S_1 态的张量极化率, 斜杠前的数值对应于 $n^3P_{0,1,2}$ 中间态的贡献, 斜杠后的数值对应于 n^3D_1 中间态的贡献. 括号中的数字为计算结果的不确定度

Table 5. Static dipole polarizabilities (in a.u.) calculated using the correlated B -spline basis sets for the excited n^1S_0 ($n = 2-7$) and n^3S_1 ($n = 2-7$) states of ^4He . For the tensor polarizability of the n^3S_1 states, the number before the slash corresponds to the contribution from the n^3P_J intermediate states, and the number after the slash corresponds to the contribution from the n^3D_1 intermediate states. Numbers in parentheses represent computational uncertainties.

n	$\alpha_1(n^1S_0)$	$\alpha_1^S(n^3S_1)$	$\alpha_1^T(n^3S_1)$
2	800.52195(14)	315.728536(48)	0.002764488(2)/0.000726892(6)
3	16890.5275(28)	7940.5494(13)	0.09715509(3)/-0.005470(2)
4	135875.295(23)	68677.988(11)	0.9558(3)/-0.1189(2)
5	669694.55(11)	351945.328(60)	5.2676(2)/-0.7829(3)
6	2443625.15(40)	1315529.52(23)	20.654(3)/-3.291(2)
7	7269026.8(1.2)	3977532.95(69)	64.62(3)/-10.65(3)

表 5 详细列出了氦原子激发态的极化率计算结果. 以往鲜有关于包含相对论和 QED 修正的激发态极化率的研究报道, 而当前计算主量子数 n 高达 7 的结果, 相对精度已达到亚 ppm ($1\text{ppm} = 10^{-6}$) 水平. 这种既能精确处理低能态又能有效计算高激发态的能力, 再次证明了关联 B -样条基组方法的高精度性和广泛的适用性.

3.3 幻零波长的确定

幻零波长 (tune-out wavelength), 指的是激光频率调制到使原子某个特定能级的 ac Stark 频移为零时, 该激光频率所对应的波长. 这一概念的示意图如图 4(a) 所示. 幻零波长最初是由 Leblanc 和 Thywissen [85] 于 2007 年研究单频率选择性囚禁双组分碱金属原子体系时提出的. 在理论计算中, 当高阶 Stark 效应的影响很小, 以致于可以忽略时, 则可以根据体系的动力学偶极极化率为零来确定幻零波长 λ_t ,

$$\alpha_1(\lambda_t) = 0. \quad (35)$$

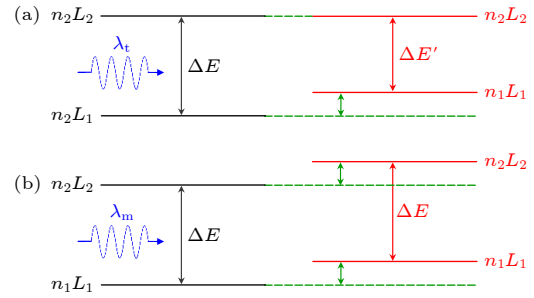


图 4 幻零波长 λ_t 和魔光波长 λ_m 的示意图

Fig. 4. Schematic diagram of tune-out wavelength λ_t and magic wavelength λ_m .

图 5 展示了根据氦原子 2^3S_1 亚稳态的偶极极化率为零所确定的 413 nm 幻零波长的精确位置。

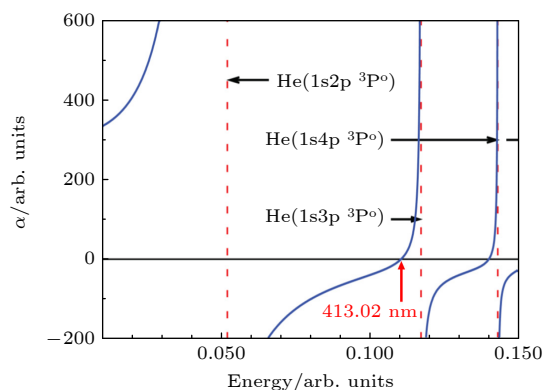


图 5 氦原子亚稳态 413 nm 幻零波长的位置

Fig. 5. The position of the 413 nm tune-out wavelength for the metastable state of helium.

值得强调的是, 幻零波长的确定与原子完整的能谱信息及一系列跃迁矩阵元密切相关. 因此, 幻零波长的高精度测定能够直接反映出人们对于原子结构性质的整体认知水平. 在幻零波长下, 原子对外部电场强度的变化变得不敏感, 仿佛“隐形”于电场之中, 这一特性使得实验上对幻零波长的测量能够达到很高的精度. 近年来, 幻零波长的高精度实验测量在多个领域展现出重要的应用, 包括原子性质的精确确定、量子态的选择与操控、精密原子干涉仪的设计以及干涉式陀螺仪的研发等. 例如, Holmgren 等 [86] 对 K 原子幻零波长的测量精度达到了 2 ppm, 而 Copenhaver 等 [87] 则利用原子干涉仪成功测定的 ^7Li 原子 671 nm 幻零波长, 精度达到了 MHz 水平. 这些高精度幻零波长实验测量为检验原子结构理论方法, 精确确定原子的跃迁矩阵元提供了新途径 [86]. 此外, 山西大学张靖教授的研究团队 [88] 利用 Rb 原子自旋内态的幻零波长实现了超冷原子扭转双层光晶格. 2013 年, Mitroy 和 Tang [6] 首次从理论上提出利用氦原子 2^3S_1 亚稳态的 413 nm 幻零波长来检验原子 QED 理论的创新方案. 与传统的电子 g 因子测量, 以及少电子原子的精密光谱测量等 QED 理论检验方法相比, 幻零波长方案的提出为非能谱测量检验 QED 理论开辟了一条全新的途径.

自 Mitroy 和 Tang 提出利用氦原子 413 nm 幻零波长来检验 QED 理论的提议以来, 理论与实验开展紧密合作, 致力于实现 QED 理论的高精度检验. 图 6 概述了幻零波长在理论与实验方面的研

究历程. 2015 年, 澳大利亚国立大学 Baldwin 实验团队 [89] 首次测量了氦原子 2^3S_1 态的 413 nm 幻零波长, 测量结果为 $413.0938(9 \text{ stat})(20 \text{ syst}) \text{ nm}$. 这一结果的精度相较于 2013 年的理论预言值 $413.02(9) \text{ nm}$ [6] 提高了 50 倍, 但两者之间存在 134 ppm 的差异. 该差异的主要原因在于 2013 年的理论预言未考虑相对论修正和 QED 效应. 因此, 2015—2016 年, Zhang 等 [45,47] 相继发展了基于 B -样条函数的非相对论和相对论组态相互作用计算方法, 完成了有限核质量和相对论效应的计算, 给出的幻零波长从头计算结果为 $413.0859(4) \text{ nm}$, 从而将理论计算与实验测量的差异从 134 ppm 减小到了 19 ppm. 进一步分析表明, 这 19 ppm 的差异主要源于理论计算中尚未考虑的 QED 修正. 为此, 2017—2019 年, Zhang 等 [49] 又将 B -样条函数扩展应用到动力学极化率的 QED 修正的微扰计算中, 同时还发展了显含核反冲效应的 RCI 计算方法, 并评估了有限核尺寸效应对 413 nm 幻零波长的贡献. 详细的各项修正计算结果如图 7 所示, 最终得到的幻零波长结果为 $413.09015(4) \text{ nm}$. 该结果的理论误差是 2015 年实验误差的 1/50, 但理论与实验之间仍然存在 1.8σ 的标准差.

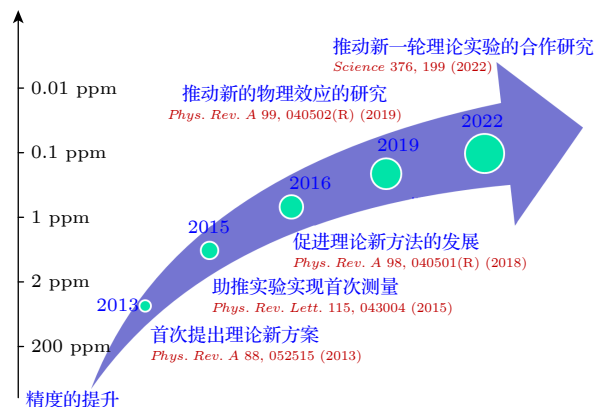


图 6 氦原子 413 nm 幻零波长的研究历程

Fig. 6. Research roadmap of the 413 nm tune-out wavelength for the metastable state of helium.

2022 年, 实验与理论合作完成了对幻零波长的新一轮理论计算与实验测量 [15]. 在理论方面, 从薛定谔方程出发, 利用微扰方法计算了磁化率对幻零波长的贡献, 同时考虑了电四极跃迁、电偶极跃迁高阶项以及偶极算符的相对论修正所带来的延迟效应. 最终, 幻零波长的非相对论量子电动力学 (NRQED) 理论计算值为 $725736252(9) \text{ MHz}$, 其

不确定度主要源于被忽略的 α^4 阶非辐射修正和高阶 QED 贡献. 与 2019 年的理论值 [49] 相比, 新的 NRQED 计算的结果误差降低了 10 倍. 在实验方面, 通过振荡频率测量法来测量氦原子 BEC 凝聚体所感受到的偶极势的变化, 进而确定了幻零波长的实验结果为 $725736700(40_{\text{stat}}, 260_{\text{syst}})$ MHz. 与 2015 年的实验结果相比 [89], 新的实验测量精度提高了 20 倍. 然而, 通过对比可以发现实验所得的中心值与理论计算的中心值之间仍然存在 448 MHz 的差异.

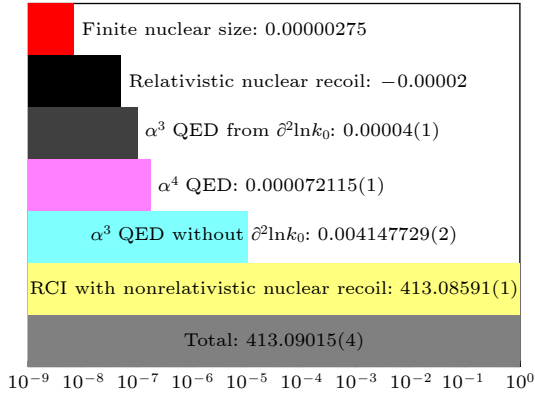


图 7 氦原子亚稳态 413 nm 幻零波长的各项修正计算 [49]

Fig. 7. Contributions of various corrections to the 413 nm tune-out wavelength for the metastable state of helium [49].

为了在相对论框架中自洽地考虑 QED 修正, Lu 等 [90] 近期开发了基于 B -样条函数的相对论组态相互作用结合辐射势 (RCIRP) 方法. 在此方法中, 辐射势算子被直接加到 Dirac-Coulomb-Breit 哈密顿量中, 通过单次对角化哈密顿矩阵元, 即可

获取所有能量和波函数的 QED 修正. 进一步, 考虑当激光偏振方向与量子化轴平行或垂直的不同情况时, 计算了氦原子 413 nm 的幻零波长. 与 NRQED 的结果相比, RCIRP 方法给出的 QED 修正与 NRQED 计算结果之间的相对差异小于 2.5%, 详细的对比结果可参见表 6. 这一结果表明, RCIRP 方法在确定 QED 修正方面的正确性和有效性. 此外, 该方法具有极高的推广潜力, 有望被广泛应用于其他类氦体系结构与外场响应性质的 QED 修正计算中.

3.4 魔幻波长的计算

魔幻波长指的是激光频率调制到使原子跃迁的上下能态 ac Stark 频移相等时, 该激光频率所对应的波长. 这一概念的示意图如图 4(b) 所示. 魔幻波长最初是在中性原子光晶格钟的研究中被提出来的 [91,92]. 在理论上, 当高阶 Stark 频移的影响很小, 以致于可以忽略时, 可以根据上下能态的动力学偶极极化率相等来确定体系的魔幻波长 λ_m [48,51],

$$\alpha_{\text{upper}}(\lambda_m) = \alpha_{\text{lower}}(\lambda_m), \quad (36)$$

魔幻波长作为实验设计光晶格的重要参数, 能消除领头项的 ac Stark 频移, 因此高精度的魔幻波长理论预言在量子态精密调控、少体精密光谱精度的提升, 以及高精度光钟的发展中具有广泛的应用. 例如, 采用魔幻光晶格, 中性原子光钟光频移得到了有效的抑制, 系统的不确定度已全面进入 10^{-18} 量级 [93-95].

表 6 在激光偏振与量子轴夹角不同的情形下, 氦原子 413 nm 幻零波长 (纳米单位) 的结果比对. 第三列代表偏振方向与量子轴平行, 且初态磁量子数 $M_J = 0$ 时的情况; 第四列代表偏振方向与量子轴平行, 且初态磁量子数为 $M_J = \pm 1$ 时的情况; 第五列代表偏振方向与量子轴垂直, 且初态量子数 $M_J = \pm 1$ 时的情况

Table 6. Comparison of the 413 nm tune-out wavelength (in nm) for the 2^3S_1 state of ^4He , with varying the initial magnetic quantum number M_J values, under different angles between laser polarization and the quantization axis. The third column represents the case where the polarization direction is parallel to the quantization axis and $M_J = 0$. The fourth column represents the case where the polarization direction is parallel to the quantization axis but with $M_J = \pm 1$. The fifth column represents the case where the polarization direction is perpendicular to the quantization axis, with $M_J = \pm 1$.

Reference	Method	$\alpha_1^S(\omega) - 2\alpha_1^T(\omega)$	$\alpha_1^S(\omega) + \alpha_1^T(\omega)$	$\alpha_1^S(\omega) - \frac{1}{2}\alpha_1^T(\omega)$
Ref. [6]	Hybrid model	413.02(9)		
Ref. [89]	Expt.		413.0938(9 _{stat})(20 _{syst})	
Ref. [47]	RCI	413.080 1(4)	413.085 9(4)	
Ref. [49]	RCI+NRQED	413.084 26(4)	413.090 15(4)	
Ref. [15]	Expt.			413.087 08(15)
Ref. [15]	NRQED			413.087 179(6)
Ref. [90]	RCIRP	413.084 28(5)	413.090 17(3)	413.087 23(3)

对于氦原子体系, 类似于氢原子中著名的质子半径之谜, 目前利用氦原子 $2^3S \rightarrow 2^1S$ 和 $2^3S \rightarrow 2^3P$ 两条跃迁谱线定出的 ^3He 和 ^4He 的核电荷半径之间的差异达到了 4 个标准偏差, 这一显著差异亟需更高精度的实验测量加以解除. 为了提升 $2^3S_1 \rightarrow 2^1S_0$ 谱线的测量精度, 荷兰阿姆斯特丹自由大学 Vassen 研究组^[96] 提出设计 319.8 nm 的魔幻光阱的方案, 旨在消除体系的主要误差来源中的 ac Stark 频移. 由于 319.8 nm 魔幻波长紧邻 $2^1S \rightarrow 12^1P$ 共振线 (见图 8), 高精度理论预言和实验测定这一魔幻波长是极具挑战性的难题. 2018 年, Wu 等^[48] 发展了考虑有限核质量、QED 修正、超精细效应的相对论组态相互作用方法, 成功实现了氦原子 $2^3S_1 \rightarrow 2^1S_0$ 双禁戒跃迁下系列魔幻波长的高精度理论计算. 其中 ^4He 的魔幻波长理论预言值 319.8153(6) nm 在 2018 年被 Vassen 小组^[96] 的实验测量所证实, 而 ^3He 的魔幻波长理论预言值 319.8302(7) nm 则在 2023 年同样得到了该小组的实验证实^[97], 见表 7. 这些高精度的魔幻波长理论预言为魔幻光偶极阱的实验设计提供了重要的参考依据, 并助力氦原子精密光谱测量的精度达到百亿分之一的水平, 为未来进一步解开氦原子不同同位素的核电荷半径方差之谜奠定了坚实的基础.

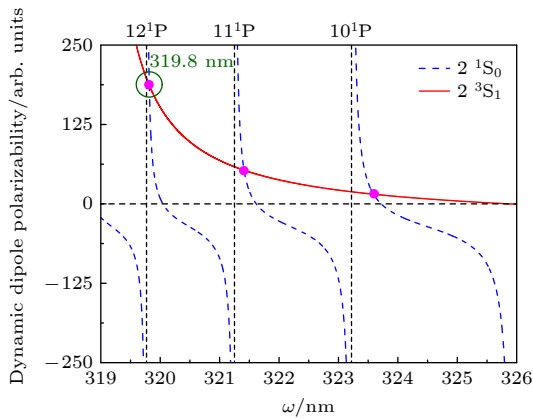


图 8 氦原子 $2^3S_1 \rightarrow 2^1S_0$ 跃迁下的魔幻波长, 其中绿色圆圈所示的位置是 319.8 nm 的魔幻波长

Fig. 8. The magic wavelengths for the transition $2^3S_1 \rightarrow 2^1S_0$ of helium, where the position indicated by the green circle corresponds to the 319.8 nm magic wavelength.

此外, 基于高精度的 RCI 方法, Zhang 等^[45,50,51] 还定出了 $2^3S \rightarrow 2^3P$, $2^3S \rightarrow 3^3P$, $3^3S \rightarrow 3^3P$, $2^3S_1 \rightarrow 2^1P_1$, $2^3S_1 \rightarrow 3^3S_1$, $2^3S_1 \rightarrow 2^1S_0$ 等低能跃迁下的一系列魔幻波长. 特别地, Zhang 等^[45] 详细分析了 $2^3S \rightarrow 3^3P$ 跃迁下的 1066 nm 魔幻波长

的分项贡献, 发现高精度实验测量 1066 nm 的魔幻波长可用来反推 $2^3S \rightarrow 2^3P$ 与 $3^3P \rightarrow 6^3S$ 跃迁矩阵元的比值, 这为高里德堡态跃迁矩阵元的精确确定提供了新途径. 对于 $2^3S_1 \rightarrow 3^3S_1$ 跃迁, Zhang 等^[50] 提出采用 1265 nm 魔幻波长设计光偶极阱, 同时利用 934 nm 魔幻波长作为双色双光子跃迁的一束激发光, 以有效抑制 $2^3S_1 \rightarrow 3^3S_1$ 精密光谱实验中的 ac Stark 频移的理论新方案, 见图 9. 新方案中的 Stark 频移相比较于单光子实验中的 6.9 MHz, 降低了约 1/70^[98]. 对于 $2^3S_1 \rightarrow 2^1P_1$ 禁戒跃迁, Zhang 等^[51] 发现 1335.55(2) nm 的魔幻波长对有限核质量、相对论修正以及 QED 效应敏感, 其理论计算与实验测量相结合也有望用于原子结构理论的检验.

表 7 氦原子 $2^3S \rightarrow 2^1S$ 双禁戒跃迁下 319.8 nm 魔幻波长理论与实验的对比

Table 7. Comparison of the 319.8 nm magic wavelength between theory and experiment for the doubly forbidden transition $2^3S \rightarrow 2^1S$ of helium.

Isotopes	Theory	Experiment
^4He	319.8153(6) nm ^[48]	319.81592(15) nm ^[96]
^3He	319.8302(7) nm ^[48]	319.83080(15) nm ^[97]

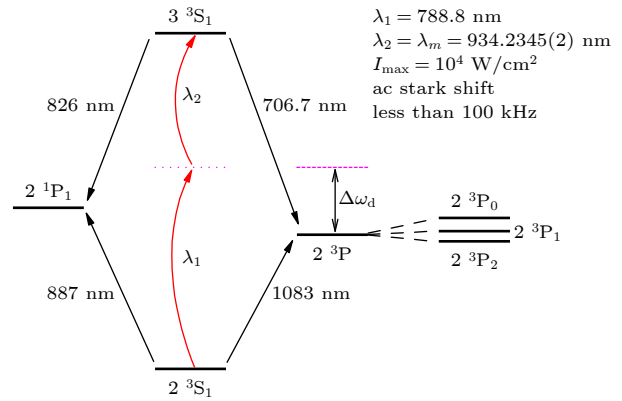


图 9 ^4He 原子 $2^3S_1 \rightarrow 3^3S_1$ 的双光子激发跃迁方案图

Fig. 9. The two-photon excitation scheme for the $2^3S_1 \rightarrow 3^3S_1$ transition of ^4He .

4 总结与展望

面向少电子原子精密光谱研究领域, 我们致力于提升其结构属性的高精度计算能力. 为此, 自主开发了一系列基于 B -样条函数的理论方法, 包括非相对论组态相互作用方法、关联 B -样条方法以及相对论组态相互作用方法等. 这些方法已成功应

用于氢和类氢体系的结构与外场响应性质研究中, 不仅实现了 QED 修正领头项中贝特对数项的高精度计算, 还准确预言了氢原子的系列幻零波长和魔幻波长. 特别是氢原子 413 nm 的幻零波长, 其理论与实验的多次合作为 QED 理论的检验开辟了新方向; 而氢原子不同同位素中的 319.8 nm 魔幻波长也已经得到实验的逐一证实, 助力氢原子光谱测量精度达到了百万分之一.

B -样条基组的独立性使得大规模的组态相互作用计算成为可能. 在本文涉及的 RCI 双精度计算中, 最大基组规模达到了 15 万, 远超传统关联指数基组的计算能力. 相比之下, Hylleraas 基组由于存在线性相关性的限制, 难以实现如此大规模的双精度计算. 而 B -样条基组由于每个样条函数是分布在有限区间内的, 因此有效地避免了样条基组间的线性相关性问题. 本文介绍的关联 B -样条基组方法, 在计算精度和效率方面均取得了显著提升: 在相同样条数目的情况下, 氢原子基态能量的计算精度提高了 6 个数量级, 同时基组规模减少到原来的一半. 这些改进使我们首次成功实现了氢原子低能态能级的相对论修正和 QED 修正的精确计算, 为两电子原子精密谱计算开辟了一条全新的路径. 未来, 我们计划将这一方法拓展至氢原子里德堡能级结构的精密计算中, 为里德堡原子的精密光谱测量、量子态操控、量子逻辑门设计以及超冷分子形成等前沿领域的研究提供理论支持. 此外, 经过并行优化的关联 B -样条基组方法, 可直接推广至三电子原子和离子的精密谱计算中, 相关工作目前正在积极推进当中.

本文还概述了利用关联 B -样条基组计算氢原子低能态静态极化率 (包含相对论和 QED 修正) 的研究, 为氢原子 dc Stark 效应的精细刻画提供了关键参数. 未来可进一步推广到 ac Stark 效应的研究, 高精度预言动力学极化率、幻零波长和魔幻波长, 并与 RCI 计算结果进行交叉验证. 极化率计算的理论基础是二阶微扰论, 本文方法可直接推广到氢原子与类氢轻离子的二阶相对论修正的计算中. 结合已建立的贝特对数计算方法, 进一步发展贝特对数的相对论修正计算, 为两电子原子精密谱的高阶相对论和高阶 QED 修正计算构建更高效的理论框架.

少电子原子的精密测量物理不仅是现代物理学的前沿阵地, 也是理论与实验紧密结合的典范.

随着测量精度要求的不断提升, 少电子原子结构的计算精度也面临更高挑战. 当前, 理论与实验之间的偏差逐渐显现, 例如, 氢原子中的质子半径之谜和氢原子同位素核电荷半径方差偏差等问题, 均反映出理论计算与实验测量之间的差距. 这些问题的根源在于当前理论方法在高阶修正方面的不足, 无论是 NRQED 方法还是基于 B -样条的 RCI 方法, 均面临着高阶 QED 修正算子推导困难和高阶修正项数值计算的挑战. 因此, 发展束缚态高阶理论, 深入探究 QED 理论在低能束缚态下的非相对论极限, 成为解决这些问题的关键.

随着深度学习技术在凝聚态物理、核物理、化学物理及生物物理等领域的广泛应用, 其在解决复杂物理问题中的潜力日益凸显. 针对少电子原子结构计算中高阶算符推导的复杂性以及当前积分算法面临的发散挑战, 未来可探索利用深度学习技术推演高阶 QED 算符, 并设计新型收敛算法, 以实现少电子原子结构微小效应的高精度预测. 这一方向有望成为智能时代物理学研究的重要发展趋势.

为满足少电子原子精密测量物理领域的迫切需求, 未来我们将结合现有理论方法, 发展基于人工智能的少电子原子结构精确计算新范式, 重点解决 QED 高阶修正缺失的难题. 这一研究不仅为建立自主可控的高精度原子结构与外场性质理论数据库奠定了理论基础, 还将推动少电子原子在精密测量微弱场 (如电磁场、重力场) 及微弱物理量 (如温度、压力) 中的应用, 同时为暗物质探测等前沿领域提供全新的理论研究框架.

参考文献

- [1] Yan Z C, Drake G W F 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 4791
- [2] Patkóš V, Yerokhin V A, Pachucki K 2016 *Phys. Rev. A* **94** 052508
- [3] Patkóš V, Yerokhin V A, Pachucki K 2017 *Phys. Rev. A* **95** 012508
- [4] Patkóš V, Yerokhin V A, Pachucki K 2019 *Phys. Rev. A* **100** 042510
- [5] Patkóš V, Yerokhin V A, Pachucki K 2021 *Phys. Rev. A* **103** 012803
- [6] Mitroy J, Tang L Y 2013 *Phys. Rev. A* **88** 052515
- [7] Pachucki K, Yerokhin V A 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 070403
- [8] Beyer A, Maisenbacher L, Matveev A, Pohl R, Khabarova K, Grinin A, Lamour T, Yost D C, Hänsch T W, Kolachevsky N, Udem T 2017 *Science* **358** 79
- [9] Drake G W F, Dhindsa H S, Marton V J 2021 *Phys. Rev. A* **104** L060801
- [10] Bethe H A 1947 *Phys. Rev.* **72** 339

- [11] Karshenboim S G 2005 *Phys. Rep.* **422** 1
- [12] Yerokhin V A, Pachucki K, Patkóš V 2019 *Ann. Phys.* **531** 1800324
- [13] Drake G W F 2023 *Handbook of Atomic, Molecular and Optical Physics* (Cham: Springer Nature Switzerland AG 2023) pp2522–8706
- [14] Pachucki K, Patkóš V, Yerokhin V A 2017 *Phys. Rev. A* **95** 062510
- [15] Henson B M, Ross J A, Thomas K F, Kuhn C N, Shin D K, Hodgman S S, Zhang Y H, Tang L Y, Drake G W F, Bondy A T, Truscott A G, Baldwin K G H 2022 *Science* **376** 199
- [16] James H M, Coolidge A S 1935 *Phys. Rev.* **47** 700
- [17] Mitroy J, Bubin S, Horiuchi W, Suzuki Y, Adamowicz L, Cencek W, Szalewicz K, Komasa J, Blume D, Varga K 2013 *Rev. Mod. Phys.* **85** 693
- [18] McKenzie D M, Drake G W F 1991 *Phys. Rev. A* **44** R6973
- [19] Drake G W F, Yan Z C 1992 *Phys. Rev. A* **46** 2378
- [20] Yan Z C, Drake G W F 1995 *Phys. Rev. A* **52** 3711
- [21] Yan Z, Drake G W F 1997 *J. Phys. B* **30** 4723
- [22] Tang L Y, Yan Z C, Shi T Y, Babb J F 2009 *Phys. Rev. A* **79** 062712
- [23] Rooij R V, Borbely J S, Simonet J, Hoogerland M D, Eikema K S E, Rozendaal R A, Vassen W 2011 *Science* **333** 196
- [24] Zheng X, Sun Y R, Chen J J, Jiang W, Pachucki K, Hu S M 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 063001
- [25] Kato K, Skinner T D G, Hessels E A 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 143002
- [26] Guan H, Chen S, Qi X Q, Liang S, Sun W, Zhou P, Huang Y, Zhang P P, Zhong Z X, Yan Z C, Drake G W F, Shi T Y, Gao K 2020 *Phys. Rev. A* **102** 030801
- [27] Sun W, Zhang P P, Zhou P P, Chen S L, Zhou Z Q, Huang Y, Qi X Q, Yan Z C, Shi T Y, Drake G W F, Zhong Z X, Guan H, Gao K L 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 103002
- [28] Schoenberg I J 1946 *Quart. Appl. Math.* **4** 45
- [29] Schoenberg I J 1967 *On Spline Functions*/Shisha O *Inequalities* (New York: Academic Press) pp255–291
- [30] De Boor C 1978 *A Practical Guide to Splines* (New York: Springer) p157
- [31] Johnson W R, Sapirstein J 1986 *Phys. Rev. Lett.* **57** 1126
- [32] Johnson W R, Blundell S A, Sapirstein J 1988 *Phys. Rev. A* **37** 307
- [33] Grant I P 1982 *Phys. Rev. A* **25** 1230
- [34] Fischer C F 2008 *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **55** 235
- [35] Bachau H, Cormier E, Decleva P, Hansen J E, Martín F 2001 *Rep. Prog. Phys.* **64** 1815
- [36] Xi J H, He X H, Li B W 1992 *Phys. Rev. A* **46** 5806
- [37] Xi J H, Wu L J, Li B W 1993 *Phys. Rev. A* **47** 2701
- [38] Rao J G, Liu W Y, Li B W 1994 *Phys. Rev. A* **50** 1916
- [39] Qiao H X, Li B W 1999 *Phys. Rev. A* **60** 3134
- [40] Wu L J 1996 *Phys. Rev. A* **53** 139
- [41] Yu K Z, Wu L J, Gou B C, Shi T Y 2004 *Phys. Rev. A* **70** 012506
- [42] Zhang Y H, Tang L Y, Zhang X Z, Jiang J, Mitroy J 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 174107
- [43] Zhang Y H, Tang L Y, Zhang X Z, Shi T Y, Mitroy J 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 063101
- [44] Tang L Y, Zhang Y H, Zhang X Z, Jiang J, Mitroy J 2012 *Phys. Rev. A* **86** 012505
- [45] Zhang Y H, Tang L Y, Zhang X Z, Shi T Y 2015 *Phys. Rev. A* **92** 012515
- [46] Zhang Y H, Tang L Y, Zhang X Z, Shi T Y 2016 *Chin. Phys. B* **25** 103101
- [47] Zhang Y H, Tang L Y, Zhang X Z, Shi T Y 2016 *Phys. Rev. A* **93** 052516
- [48] Wu F F, Yang S J, Zhang Y H, Zhang J Y, Qiao H X, Shi T Y, Tang L Y 2018 *Phys. Rev. A* **98** 040501(R)
- [49] Zhang Y H, Wu F F, Zhang P P, Tang L Y, Zhang J Y, Baldwin K G H, Shi T Y 2019 *Phys. Rev. A* **99** 040502(R)
- [50] Zhang Y H, Tang L Y, Shi T Y 2021 *Phys. Rev. A* **104** 042817
- [51] Zhang Y H, Tang L Y, Zhang J Y, Shi T Y 2021 *Phys. Rev. A* **103** 032810
- [52] Yang S J, Mei X S, Shi T Y, Qiao H X 2017 *Phys. Rev. A* **95** 062505
- [53] Fang H, Zhang Y H, Zhang P P, Shi T Y 2023 *Phys. Rev. A* **108** 062818
- [54] Fang H, Zhang Y H, Li Y T, Shi T Y 2024 *Phys. Rev. A* **110** 062823
- [55] Yang S J, Tang Y B, Zhao Y H, Shi T Y, Qiao H X 2019 *Phys. Rev. A* **100** 042509
- [56] Decleva P, Lisini A, Venuti M 1995 *Int. J. Quantum Chem.* **56** 27
- [57] Chen M H, Cheng K T, Johnson W R 1993 *Phys. Rev. A* **47** 3692
- [58] Wu F F, Shi T Y, Ni W T, Tang L Y 2023 *Phys. Rev. A* **108** L051101
- [59] Lamb W E, Retherford R C 1947 *Phys. Rev.* **72** 241
- [60] Drake G W F, Martin W C 1998 *Can. J. Phys.* **76** 679
- [61] Goldman S P 1984 *Phys. Rev. A* **30** 1219
- [62] Goldman S P, Drake G W F 2000 *Can. J. Phys.* **61** 052513
- [63] Drake G W F, Goldman S P 2000 *Can. J. Phys.* **77** 835
- [64] Goldman S P 1994 *Phys. Rev. A* **50** 3039
- [65] Zhang Y H, Shen L J, Xiao C M, Zhang J Y, Shi T Y 2020 *J. Phys. B* **53** 135003
- [66] Jentschura U D, Mohr P J 2005 *Phys. Rev. A* **72** 012110
- [67] Tang Y B, Zhong Z X, Li C B, Qiao H X, Shi T Y 2013 *Phys. Rev. A* **87** 022510
- [68] Kabir P K, Salpeter E E 1957 *Phys. Rev.* **108** 1256
- [69] Dalgarno A, Stewart A L 1960 *Proc. Phys. Soc. A* **76** 49
- [70] Schwartz C 1961 *Phys. Rev.* **123** 1700
- [71] Korobov V I, Korobov S V 1999 *Phys. Rev. A* **59** 3394
- [72] Korobov V I 2012 *Phys. Rev. A* **85** 042514
- [73] Korobov V I 2019 *Phys. Rev. A* **100** 012517
- [74] Notermans R P M J W, Rengeling R J, van Leeuwen K A H, Vassen W 2014 *Phys. Rev. A* **90** 052508
- [75] Ludlow A D, Boyd M M, Ye J, Peik E, Schmidt P O 2015 *Rev. Mod. Phys.* **87** 637
- [76] Arora B, Sahoo B K 2014 *Phys. Rev. A* **89** 022511
- [77] Porsev S G, Safronova M S, Derevianko A, Clark C W 2014 *Phys. Rev. A* **89** 022703
- [78] Puchalski M, Piszczatowski K, Komasa J, Jezierski B, Szalewicz K 2016 *Phys. Rev. A* **93** 032515
- [79] Puchalski M, Szalewicz K, Lesiuk M, Jezierski B 2020 *Phys. Rev. A* **101** 022505
- [80] Dzuba V A, Flambaum V V, Sushkov O P 1997 *Phys. Rev. A* **56** R4357
- [81] Mitroy J, Safronova M S, Clark C W 2010 *J. Phys. B* **43** 202001
- [82] Derevianko A, Savukov I M, Johnson W R, Plante D R 1998 *Phys. Rev. A* **58** 4453
- [83] Johnson W, Plante D, Sapirstein J 1995 *Adv. At., Mol., Opt. Phys.* **35** 255
- [84] Pachucki K, Komasa J 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 213001
- [85] LeBlanc L J, Thywissen J H 2007 *Phys. Rev. A* **75** 053612

- [86] Holmgren W F, Trubko R, Hromada I, Cronin A D 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 243004
- [87] Copenhaver E, Cassella K, Berghaus R, Müller H 2019 *Phys. Rev. A* **100** 063603
- [88] Meng Z, Wang L, Han W, Liu F, Wen K, Gao C, Wang P, Chin C, Zhang J 2023 *Nature* **615** 231
- [89] Henson B M, Khakimov R I, Dall R G, Baldwin K G H, Tang L Y, Truscott A G 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 043004
- [90] Lu S S, Zhang Y H, Shi T Y, Tang L Y 2025 *J. Phys. B* **58** 035002
- [91] Katori H, Takamoto M, Pal'chikov V G, Ovsiannikov V D 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 173005
- [92] Takamoto M, Katori H 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 223001
- [93] Bothwell T, Kennedy C J, Aepli A, Kedar D, Robinson J M, Oelker E, Staron A, Ye J 2022 *Nature* **602** 420
- [94] Zheng X, Dolde J, Lochab V, Merriman B N, Li H, Kolkowitz 2022 *Nature* **602** 425
- [95] McGrew W F, Zhang X, Fasano R J, Schäffer S A, Beloy K, Nicolodi D, Brown R C, Hinkley N, Milani G, Schioppo M, Yoon T H, Ludlow A D 2018 *Nature* **564** 87
- [96] Rengeling R J, van der Werf Y, Notermans R P M J W, Jannin R, Eikema K S E, Hoogerland M D, Vassen W 2018 *Nat. Phys.* **14** 1132
- [97] van der Werf Y, Steinebach K, Jannin R, Bethlem H L, Eikema K S E 2023 arXiv: 2306.02333v1
- [98] Thomas K F, Ross J A, Henson B M, Shin D K, Baldwin K G H, Hodgman S S, Truscott A G 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 013002

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

Applications of *B*-spline method in precise calculation of structure of few-electron atoms^{*}ZHANG Yonghui SHI Tingyun TANG Liyan[†]

(Innovation Academy for Precision Measurement Science and Technology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China)

(Received 15 December 2024; revised manuscript received 7 February 2025)

Abstract

The precise spectra of few-electron atoms plays a pivotal role in advancing fundamental physics, including the verification of quantum electrodynamics (QED) theory, the determination of the fine-structure constants, and the exploration of nuclear properties. With the rapid development of precision measurement techniques, the demand for atomic structure data has evolved from simply confirming existence to pursuing unprecedented accuracy. To meet the growing needs for precision spectroscopy experiments, we develop a series of high-precision theoretical methods based on *B*-spline basis sets, such as the non-relativistic configuration interaction (*B*-NRCI) method, the correlated *B*-spline basis functions (C-BSBFs) method, and the relativistic configuration interaction (*B*-RCI) method. These methods use the unique properties of *B*-spline functions, such as locality, completeness, and numerical stability, to accurately solve the Schrödinger and Dirac equations for few-electron atoms.

Our methods yield significant results, particularly for helium and helium-like ions. Using these methods, we obtain accurate energies, polarizabilities, tune-out wavelengths, and magic wavelengths. Specifically, we achieve high-precision measurements of the energy spectra of helium, providing vital theoretical support for conducting related experimental researches. Additionally, we make high-precision theoretical predictions of tune-out wavelengths, paving the way for new tests of QED theory. Furthermore, we propose effective theoretical schemes to suppress Stark shifts, thereby facilitating high-precision spectroscopy experiments of helium.

The *B*-spline-basis methods reviewed in this paper prove exceptionally effective in high-precision calculations for few-electron atoms. These methods not only provide crucial theoretical support for precision spectroscopy experiments but also pave the new way for testing QED. Their ability to handle large-scale configuration interactions and incorporate relativistic and QED corrections makes them versatile tools for advancing atomic physics research. In the future, the high-precision theoretical methods based on *B*-spline basis sets are expected to be extended to cutting-edge fields, such as quantum state manipulation, determination of nuclear structure properties, formation of ultracold molecules, and exploration of new physics, thus continuously promoting the progress of precision measurement physics.

Keywords: *B*-spline basis sets, few-electron atoms, polarizabilities, Bethe-logarithm**PACS:** 31.15.ac, 31.15.am, 31.15.ap, 32.60.+i**DOI:** 10.7498/aps.74.20241728**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241728

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12174402, 12393821, 12274423, 12274417), the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant Nos. XDB0920100, XDB0920101), and the Project for Young Scientists in Basic Research of Chinese Academy of Sciences (Grant No. YSBR-055).

[†] Corresponding author. E-mail: lytang@apm.ac.cn