



## 磁场中HD分子振转跃迁的超精细结构

唐家栋 刘乾昊 程存峰 胡水明

### Hyperfine structure of ro-vibrational transition of HD in magnetic field

Tang Jia-Dong Liu Qian-Hao Cheng Cun-Feng Hu Shui-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 170301 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210512

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210512>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

Hg<sup>+</sup>离子5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub>→5d<sup>9</sup>6s<sup>2</sup>D<sub>5/2</sub>钟跃迁同位素位移和超精细结构的理论研究

Theoretical investigation on hyperfine structure and isotope shift for 5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub>→5d<sup>9</sup>6s<sup>2</sup>D<sub>5/2</sub> clock transition in Hg<sup>+</sup>

物理学报. 2019, 68(4): 043101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182136>

铯原子里德伯态精细结构测量

Measurement of the fine structure of cesium Rydberg state

物理学报. 2017, 66(19): 193701 <https://doi.org/10.7498/aps.66.193701>

超精细结构效应对辐射光谱圆极化特性的影响

Hyperfine structure effect on circular polarization of X-ray radiation

物理学报. 2018, 67(19): 193401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180322>

钫原子磁偶极超精细结构常数及其同位素的磁偶极矩的理论计算

*Ab initio* calculation of hyperfine-structure constant *A* of Fr and evaluation of magnetic dipole moments of Fr isotopes

物理学报. 2019, 68(9): 093101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190113>

外加电场和Al组分对纤锌矿AlGaN/GaN量子阱中的电子g因子的影响

Effects of external electric field and Al content on g factor of wurtzite AlGaN/GaN quantum wells

物理学报. 2018, 67(5): 057101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172213>

6Li原子跃迁频率和超精细分裂的精密测量

Precise measurement of 6Li transition frequencies and hyperfine splitting

物理学报. 2018, 67(16): 163201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181021>

# 磁场中 HD 分子振转跃迁的超精细结构\*

唐家栋<sup>1)</sup> 刘乾昊<sup>1)</sup> 程存峰<sup>1)2)</sup> 胡水明<sup>1)2)†</sup>

1) (中国科学技术大学, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026)

2) (中国科学技术大学, 中国科学院量子信息与量子科技创新研究院, 合肥 230026)

(2021 年 3 月 16 日收到; 2021 年 4 月 15 日收到修改稿)

HD 分子红外跃迁的精密测量被用以检验量子电动力学、确定质子-电子质量比等. 但 HD 分子的超精细结构分裂对于测量精度是一个很重要的限制因素, 并可能是实验中测得  $\nu = 2-0$  谱带跃迁呈特殊线型的原因之一. 本文分别在耦合表象和非耦合表象下计算了 HD 分子振转跃迁的超精细结构, 并计算了不同外加磁场下 HD 分子 (2-0) 带中 R(0), P(1), R(1) 线的超精细结构, 模拟了 10 K 低温下对应的光谱结构. 结果表明, HD 分子跃迁结构可随磁场发生明显变化. 这可能有助于分析 HD 分子跃迁特异线型产生的机制, 进一步获得其准确的跃迁中心频率, 用于基础物理学检验.

**关键词:** HD, 超精细结构, 塞曼效应, 振转跃迁

**PACS:** 03.65.Aa, 33.15.Pw, 33.70.-w

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210512

## 1 引言

分子的精密光谱对于大气探测<sup>[1]</sup>、检验量子电动力学 (QED)<sup>[2-4]</sup>、测定基本物理常数<sup>[5]</sup> 和探测物理常数的变化<sup>[6]</sup> 等都有重要的意义. 饱和吸收光谱是最常用的克服分子光谱多普勒展宽的实验方法<sup>[7-11]</sup>. 此时, 谱线的加宽主要来源于压力加宽、渡越时间加宽、功率加宽等. 我们发展了基于腔增强和光频梳锁定的分子光谱测量技术, 对于分子近红外振转跃迁的饱和吸收可实现很高的测量精度<sup>[12]</sup>. HD 分子精密光谱的探测对于 QED 的检验、质子-电子质量比的确定有着重要的作用. 我们之前用光梳锁定的腔衰荡光谱 (CRDS) 方法测量了 HD 第一泛频带 R(1) (2-0) 线的饱和吸收光谱, 拟合得到的谱线中心位置<sup>[8]</sup> 和 Ubachs 研究组<sup>[13]</sup> 用噪声免疫腔增强光外差光谱 (NICE-OHMS) 方法测得的结果之间存在明显偏差. 进一步的实验

表明, HD 分子跃迁饱和吸收谱呈明显的非对称线型<sup>[14,15]</sup>. Ubachs 研究组<sup>[14]</sup> 认为, 这是 HD 分子饱和吸收中多个超精细分裂结构子能级间干涉叠加的结果. 但该模型强烈依赖于分子间碰撞导致的布居转移, 这方面还缺乏有力的实验和理论支持.

60 多年前, Quinn 等<sup>[16]</sup> 利用磁共振方法研究过 HD 分子基态的超精细结构, 近期, Dupre<sup>[17]</sup> 和 Komasa 等<sup>[18]</sup> 分别计算了 HD 分子红外跃迁的超精细结构, 在未考虑测量中泵浦探测效应的情况下, 得到了基本一致的跃迁结构, 但仍然难以预测实验条件下的光谱线型, 不能和实验结果进行直接对比. Pachalski 等<sup>[19]</sup> 认为, HD 超精细结构的精密测量对于精确认识氘原子电四极矩, 理解自旋依赖的核子相互作用有着重要意义. 本文提出, 通过在不同磁场下观测 HD 红外谱线结构的变化以检验其线型的模型. 本文将计算不同磁场下 HD 分子  $\nu = 2-0$  带中各塞曼子能级间电偶极跃迁的结构. 由于分子间碰撞和能级布居转移的动力学效应

\* 中国科学院战略性先导科技专项 (B 类)(批准号: XDB21020100) 和国家自然科学基金 (批准号: 21688102) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: smhu@ustc.edu.cn

对能级结构十分敏感, 通过实验和理论的比对, 有望判定 HD 分子红外跃迁呈现特别的非对称线型的真正机制.

## 2 计算方法

由于 HD 分子  $\nu = 2-0$  谱带振转跃迁极其微弱 (爱因斯坦系数  $A \approx 10^{-5}/s$ ), 目前只有在腔增强光谱实验中才能得到其无多普勒的吸收光谱. 这样的实验中, 比较方便的实验条件是加上一个和探测光同轴的外磁场. 实验构想图如图 1 所示, 从 ECDL 激光器出来的探测光耦合进入一个光学共振腔, 腔外线圈产生一个与探测光同轴的磁场. 利用光腔衰荡光谱<sup>[7]</sup>等腔增强光谱方法来测量 HD 分子在不同磁场下的饱和和吸收光谱.

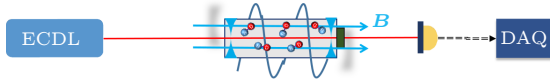


图 1 在磁场中测定 HD 分子振转跃迁

Fig. 1. Determination of the ro-vibrational transition of HD molecule in magnetic field.

以下将分析 HD 振转跃迁在外磁场下的结构. 为减小谱线的渡越加宽, 增加下态布居, 比较理想的实验方式将是在低温下测量 R(0) 谱线. 低温下 HD 分子主要布居在  $J = 0$  的转动能级, 相对来说, 超精细结构较为简单, 也有利于分辨其光谱结构. 因此, 本文将主要以  $\nu = 2-0$  带中 R(0) 跃迁为例进行讨论. 当然, 相关的计算方法很容易推广到其他跃迁.

可以用两种表象分别来计算 HD 分子振转跃迁的超精细结构. 一种是选用  $N, i_D, F_1, i_H, F, m_F$  这 6 个量子数构成的耦合表象, 另一种是用  $N, m_N, i_H, m_H, i_D, m_D$  这 6 个量子数构成的非耦合表象. 其中  $N$  是转动角动量量子数,  $i_D, i_H$  分别是氘、氢原子核自旋角动量量子数,  $F_1, F$  为耦合得到的量子数,  $m_F, m_N, m_H, m_D$  为对应的磁量子数.

### 2.1 耦合表象

耦合表象下, 选用  $N, i_D, F_1, i_H, F, m_F$  这 6 个量子数构成的基函数. 此时, 可以认为 HD 分子的转动角动量  $N$  与氘原子核自旋角动量  $i_D$  耦合为  $F_1, F_1$  再与氢原子核自旋角动量  $i_H$  耦合为总角动量  $F, F$  在  $Z$  轴方向的投影记为  $m_F$ , 如图 2 所

示. 即

$$F_1 = N + i_D, \quad (1)$$

$$F = F_1 + i_H. \quad (2)$$

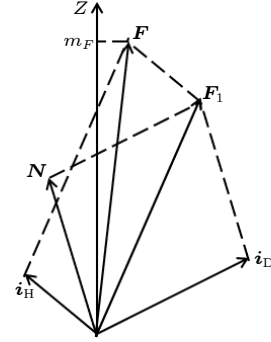


图 2 耦合表象下 HD 分子的角动量耦合示意图

Fig. 2. Angular momentums of the HD molecule in the coupled representation.

在无外加磁场的情况下, 能级对于  $m_F$  量子数是简并的. 此时, 可以选择  $N, i_D, F_1, i_H, F$  这 5 个量子数构成的表象来计算哈密顿矩阵. 对于 HD  $\nu = 2-0$  带的 R(0) 跃迁, 上能级  $\nu = 2, N = 1$  的态共有 5 组基. 5 组基  $|N i_D F_1 i_H F\rangle$  分别记为

$$1: |1 1 0 1/2 1/2\rangle,$$

$$2: |1 1 1 1/2 1/2\rangle,$$

$$3: |1 1 1 1/2 3/2\rangle,$$

$$4: |1 1 2 1/2 3/2\rangle,$$

$$5: |1 1 2 1/2 5/2\rangle.$$

系统的相互作用哈密顿量分为下面四个部分. 第一部分为分子转动与氢原子核自旋的相互作用, 其中  $c_H$  为氢原子核的自旋-转动常数:

$$H_1 = -c_H i_H \cdot N; \quad (3)$$

第二部分为分子转动与氘原子核自旋的相互作用, 其中  $c_D$  为氘原子核的自旋-转动常数:

$$H_2 = -c_D i_D \cdot N; \quad (4)$$

第三部分为由 Breit 方程<sup>[20]</sup>得到的两个原子核自旋磁矩之间的偶极-偶极相互作用, 其中  $c_s$  为两个原子核自旋之间的相互作用常数,  $r_{HD}$  为核间距,  $g_H, g_D$  分别为氢原子核和氘原子核的朗德因子,  $\mu_N$  为核磁子,  $\mu_0$  为真空磁导率:

$$H_3 = c_s i_H \cdot i_D + g_H g_D \frac{\mu_0 \mu_N^2}{4\pi} \times \left[ \frac{i_H \cdot i_D}{r_{HD}^3} - \frac{3(i_H \cdot r_{HD})(i_D \cdot r_{HD})}{r_{HD}^5} \right]; \quad (5)$$

第四部分为电四极相互作用,  $Q$  为核电四极张量,  $\nabla E$  为静电场梯度:

$$H_4 = -\frac{1}{6}Q : \nabla E. \quad (6)$$

在  $N, i_D, F_1, i_H, F$  这 5 个量子数构成的耦合表象下, 由于上能级  $\nu = 2, N = 1$  只有 5 组基, 其哈密顿矩阵为一个  $5 \times 5$  的矩阵. 由于分子转动与核自旋之间的相互作用, 以及两个原子核自旋之间的相互作用, 哈密顿矩阵为一个非对角的矩阵. 为了计算其矩阵元, 需要将系统的相互作用哈密顿量写成张量形式 [21]:

$$H_1 = -c_H \mathbf{T}^{(1)}(i_H) \cdot \mathbf{T}^{(1)}(N), \quad (7)$$

$$H_2 = -c_D \mathbf{T}^{(1)}(i_D) \cdot \mathbf{T}^{(1)}(N), \quad (8)$$

$$H_3 = c_s \mathbf{T}^{(1)}(i_H) \cdot \mathbf{T}^{(1)}(i_D) - g_{HD} \frac{\mu_0 \mu_N^2}{4\pi} \times \sqrt{10} \mathbf{T}^{(1)}(i_H) \cdot \mathbf{T}^{(1)}(i_D, C^2), \quad (9)$$

$$H_4 = -e \mathbf{T}^{(2)}(Q) \cdot \mathbf{T}^{(2)}(\nabla E), \quad (10)$$

其中

$$\mathbf{T}^{(1)}(i_D, C^2) = [\mathbf{T}^{(1)}(i_D) \otimes \mathbf{T}^{(2)}(C)]^{(1)}. \quad (11)$$

按照 Dupre [17] 的方法, 可以计算得到上能级的  $5 \times 5$  的哈密顿矩阵中所有的矩阵元, 计算中用到的  $c_H, c_D$  等常数已经有了比较精确的计算结果 [17,18,22]. 本文使用 Komasa 等 [18] 通过 Born-Oppenheimer 近似得到的结果, 上能级  $\nu = 2, N = 1$  对应的  $c_H = 82.183$  kHz,  $c_D = 12.524$  kHz,  $d_1 = 16.654$  kHz,  $d_2 = -22.043$  kHz. 得到的哈密顿矩阵的本征值即为各超精细分裂能级的能量移动, 本征向量即为对应的本征波函数. 记 5 个本征态分别为:

$$A: |F = 1/2, N = 1+\rangle = -0.9493 |1\rangle + 0.3142 |2\rangle,$$

能量移动为  $-114.15$  kHz,

$$B: |F = 1/2, N = 1-\rangle = 0.3142 |1\rangle + 0.9493 |2\rangle,$$

能量移动为  $179.34$  kHz,

$$C: |F = 3/2, N = 1+\rangle = -0.7114 |3\rangle - 0.7028 |4\rangle,$$

能量移动为  $53.26$  kHz,

$$D: |F = 3/2, N = 1-\rangle = 0.7028 |3\rangle - 0.7114 |4\rangle,$$

能量移动为  $-1.39$  kHz,

$$E: |F = 5/2, N = 1\rangle = |5\rangle, \text{ 能量移动为 } -56.31 \text{ kHz},$$

对于下能级  $\nu = 0, N = 0$  的态, 只有  $F = 1/2$  和  $F = 3/2$  两个能级, 且能量是简并的, 分别记为  $a$  态和  $b$  态.

各超精细跃迁谱线相对线强度主要由各跃迁电偶极矩的平方  $|\mu_{ul}|^2$  决定, 计算下能级  $a, b$  两个态分别到上能级  $A, B, C, D, E$  五个态的跃迁电偶极矩的平方即可得到所有超精细跃迁谱线的相对线强度.

根据文献 [17], 上下能级间的跃迁电偶极矩,  $\mu_{ul} = \langle X || \mathbf{T}^{(1)}(\mu) || Y \rangle = c_1 \langle n || \mathbf{T}^{(1)}(\mu) || Y \rangle + c_2 \langle n' || \mathbf{T}^{(1)}(\mu) || Y \rangle$  其中,  $X$  代表  $A, B, C, D, E$  中的一个态,  $Y$  代表  $a, b$  中的一个态,  $n$  和  $n'$  代表  $1, 2, 3, 4, 5$  中的一个态,  $c$  为归一化的叠加系数, 数值为对应的本征波函数的系数.  $\langle n || \mathbf{T}^{(1)}(\mu) || Y \rangle$  的值可以按照文献 [17] 中的公式计算得到:

$$\begin{aligned} & \langle n || \mathbf{T}^{(1)}(\mu) || Y \rangle \\ &= \langle N_n i_D F_{1n} i_H F_n || \mathbf{T}^{(1)}(\mu) || N_Y i_D F_{1Y} i_H F_Y \rangle \\ &= (-1)^{F_Y + i_H + F_{1n} + 1} \times \sqrt{(2F_Y + 1)(2F_n + 1)} \\ & \times \begin{Bmatrix} i_H & F_Y & F_{1Y} \\ 1 & F_{1n} & F_n \end{Bmatrix} \times (-1)^{F_{1Y} + i_D + N_n + 1} \\ & \times \sqrt{(2F_{1Y} + 1)(2F_{1n} + 1)} \times \begin{Bmatrix} i_D & F_{1Y} & N_Y \\ 1 & N_n & F_{1n} \end{Bmatrix} \\ & \times \langle N_n || \mathbf{T}^{(1)}(\mu) || N_Y \rangle. \end{aligned} \quad (12)$$

由于上能级  $N_n = 1$ , 下能级  $N_Y = 0$ , 最后一项  $\langle N_n || \mathbf{T}^{(1)}(\mu) || N_Y \rangle$  的值对于所有超精细跃迁都是相等的, 只需计算前面的系数即可. 例如, 要计算  $b \rightarrow A$  的跃迁强度, 记其相对线强度为  $S_{ab}$ , 由 (12) 式可以计算出,  $\langle 1 || \mathbf{T}^{(1)}(\mu) || b \rangle$  和  $\langle 2 || \mathbf{T}^{(1)}(\mu) || b \rangle$  分别为  $\sqrt{\frac{4}{9}}$  和  $\sqrt{\frac{2}{9}}$ , 由于  $|A\rangle = -0.9493|1\rangle + 0.3142|2\rangle$ , 则

$$\begin{aligned} \mu_{ul} &= \langle A || \mathbf{T}^{(1)}(\mu) || b \rangle \\ &= -0.9493 \langle 1 || \mathbf{T}^{(1)}(\mu) || b \rangle + 0.3142 \langle 2 || \mathbf{T}^{(1)}(\mu) || b \rangle \\ &= -0.4848, \end{aligned} \quad (13)$$

$$S_{ul} = |\mu_{ul}|^2 = 0.235. \quad (14)$$

按照这种方法, 可以计算出 HD 分子  $\nu = 2-0$  带 R(0) 线的所有超精细跃迁谱线的频率和相对线强度, 得到的结果如图 3 最下面一栏所示. 如果进一步考虑 Zeeman 子能级间的跃迁, 其相对线强度为

$$S_{um_u;lm_l} = \begin{pmatrix} F_X & 1 & F_Y \\ -m_{F_X} & \Delta m_F & m_{F_Y} \end{pmatrix}^2 S_{ul}. \quad (15)$$

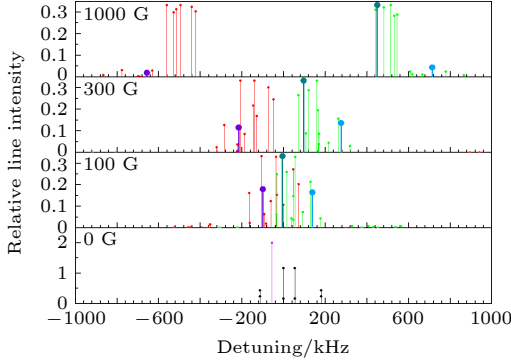


图3 计算得到的HD分子 $\nu=2-0$ 带R(0)线的所有超精细跃迁谱线的频率偏移及其对应的相对线强度(有部分弱线在显示范围之外)

Fig. 3. Calculated frequency shifts of all hyperfine transition lines in the R(0) line in the  $\nu=2-0$  band and their corresponding line intensities (some weak lines are outside the display range).

## 2.2 非耦合表象

也可以选择  $N, m_N, i_H, m_H, i_D, m_D$  这6个量子数构成的非耦合基来进行计算. 此时, 可以认为HD分子的转动角动量  $\mathbf{N}$ 、氘原子核自旋角动量  $i_D$  以及氢原子核自旋角动量  $i_H$  分别与磁场耦合.

对于HD  $\nu=2-0$  带的R(0)线, 上能级  $\nu=2; N=1; m_N=0, \pm 1; m_H=\pm 1/2; m_D=0, \pm 1$ , 共有  $3 \times 2 \times 3=18$  组基. 下能级  $\nu=0; N=0; m_N=0; m_H=\pm 1/2; m_D=0, \pm 1$ , 共有  $2 \times 3=6$  组基. 在无外加磁场的情况下, 按照 Ramsey 和 Lewis<sup>[22]</sup> 的表示方法, 系统的有效哈密顿量为

$$\begin{aligned} H_{\text{hfs}} = & -c_H i_H \cdot \mathbf{N} - c_D i_D \cdot \mathbf{N} + \frac{5d_1}{2(2N-1)(2N+3)} \\ & \times [3(i_H \cdot \mathbf{N})(i_D \cdot \mathbf{N}) + 3(i_D \cdot \mathbf{N})(i_H \cdot \mathbf{N}) \\ & - 2i_H \cdot i_D N^2] + \frac{5d_2}{(2N-1)(2N+3)} \\ & \times \left[ 3(i_D \cdot \mathbf{N})^2 + \frac{3}{2}(i_D \cdot \mathbf{N}) - i_D^2 N^2 \right], \quad (16) \end{aligned}$$

其中, 前两项对应于自旋-转动磁相互作用, 第三项对应于两个核自旋磁矩之间的偶极-偶极相互作用, 第四项代表核核电四极矩的相互作用. 跃迁矩阵元可以按照角动量算符的性质来进行计算:

$$\langle m | L_z | m \rangle = m, \quad (17)$$

$$\langle m | L_x + iL_y | m-1 \rangle = [(L+m)(L-m+1)]^{\frac{1}{2}}, \quad (18)$$

$$\langle m | L_x - iL_y | m+1 \rangle = [(L-m)(L+m+1)]^{\frac{1}{2}}. \quad (19)$$

(16) 式中角动量算符矢量积可以分别化为如下形式:

$$i \cdot \mathbf{N} = i_z N_z + \frac{1}{2}(i_x + i_y)(N_x - iN_y) + \frac{1}{2}(i_x - i_y)(N_x + iN_y), \quad (20)$$

$$\begin{aligned} 3(i_H \cdot \mathbf{N})(i_D \cdot \mathbf{N}) + 3(i_D \cdot \mathbf{N})(i_H \cdot \mathbf{N}) - 2i_H \cdot i_D N^2 = & 3(i_H \cdot \mathbf{N})(i_D \cdot \mathbf{N}) + 3(i_D \cdot \mathbf{N})(i_H \cdot \mathbf{N}) - 2i_H \cdot i_D N(N+1) \\ = & 2i_{H_z} i_{D_z} [3N_z^2 - N(N+1)] - \frac{1}{2}[(i_{H_x} + i_{H_y})(i_{D_x} - i_{D_y}) + (i_{H_x} - i_{H_y})(i_{D_x} + i_{D_y})] [3N_z^2 - N(N+1)] \\ & + \frac{3}{2}[i_{H_z}(i_{D_x} - i_{D_y}) + i_{D_z}(i_{H_x} - i_{H_y})] [N_z(N_x + iN_y) + (N_x + iN_y)N_z] \\ & + \frac{3}{2}[i_{H_z}(i_{D_x} + i_{D_y}) + i_{D_z}(i_{H_x} + i_{H_y})] [N_z(N_x - iN_y) + (N_x - iN_y)N_z] \\ & + \frac{3}{2}(i_{H_x} + i_{H_y})(i_{D_x} + i_{D_y})(N_x - iN_y)^2 + \frac{3}{2}(i_{H_x} - i_{H_y})(i_{D_x} - i_{D_y})(N_x + iN_y)^2, \quad (21) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 3(i_D \cdot \mathbf{N})^2 + \frac{3}{2}(i_D \cdot \mathbf{N}) - i_D^2 N^2 = & \frac{1}{2}[3N_z^2 - N(N+1)] [3i_{D_z}^2 - i_D(i_D+1)] \\ & + \frac{3}{4}[N_z(N_x + iN_y) + (N_x + iN_y)N_z] [i_{D_z}(i_{D_x} - i_{D_y}) + (i_{D_x} - i_{D_y})i_{D_z}] \\ & + \frac{3}{4}[N_z(N_x - iN_y) + (N_x - iN_y)N_z] [i_{D_z}(i_{D_x} + i_{D_y}) + (i_{D_x} + i_{D_y})i_{D_z}] \\ & + \frac{3}{4}[(i_{D_x} + i_{D_y})^2(N_x - iN_y)^2 + (i_{D_x} - i_{D_y})^2(N_x + iN_y)^2]. \quad (22) \end{aligned}$$

按照 (17) 式—(19) 式给出的角动量算符的性质来计算有效哈密顿量  $H_{\text{hfs}}$  的矩阵元, 可以得到上能级  $18 \times 18$  的哈密顿矩阵 (注意是块对角化的). 将得到的哈密顿矩阵求本征值和本征向量, 即可得到对应的各超精细分裂能级的能量移动和本征波函数, 非耦合表象基之间的跃迁矩可以由耦合表象基之间的跃迁矩得到. 而对于下能级  $\nu = 0$ ,  $N = 0$  态的 6 个能级, 由于  $N = 0$ , 所以  $H_{\text{hfs}} = 0$ , 能量是简并的, 且能量移动为 0.

### 3 外磁场下的电偶极跃迁

在无磁场情形下, 可以分别用耦合表象和非耦

$$\begin{aligned}
 H_{\text{hfs}} = & -[1 - \sigma_{\text{H}}(\mathbf{N})] a_{\text{H}} \mathbf{i}_{\text{H}} \cdot \frac{\mathbf{H}}{H} - [1 - \sigma_{\text{D}}(\mathbf{N})] a_{\text{D}} \mathbf{i}_{\text{D}} \cdot \frac{\mathbf{H}}{H} - [1 - \sigma_{\text{N}}(\mathbf{N})] b \mathbf{N} \cdot \frac{\mathbf{H}}{H} - c_{\text{H}} \mathbf{i}_{\text{H}} \cdot \mathbf{N} \\
 & - c_{\text{D}} \mathbf{i}_{\text{D}} \cdot \mathbf{N} + \frac{5d_1}{(2N-1)(2N+3)} \left[ \frac{3}{2} (\mathbf{i}_{\text{H}} \cdot \mathbf{N}) (\mathbf{i}_{\text{D}} \cdot \mathbf{N}) + \frac{3}{2} (\mathbf{i}_{\text{D}} \cdot \mathbf{N}) (\mathbf{i}_{\text{H}} \cdot \mathbf{N}) - \mathbf{i}_{\text{H}} \cdot \mathbf{i}_{\text{D}} \mathbf{N}^2 \right] \\
 & + \frac{5d_2}{(2N-1)(2N+3)} \left[ 3(\mathbf{i}_{\text{D}} \cdot \mathbf{N})^2 + \frac{3}{2} (\mathbf{i}_{\text{D}} \cdot \mathbf{N}) - \mathbf{i}_{\text{D}}^2 \mathbf{N}^2 \right], \quad (23)
 \end{aligned}$$

其中, 前两项对应于核磁矩与外加磁场的相互作用, 第三项为分子转动磁矩与外加磁场的相互作用, 第四项和第五项对应于自旋转动磁相互作用, 第六项对应于两个核自旋磁矩之间的偶极-偶极相互作用, 第七项代表核核电四极矩的相互作用. 式中  $\mathbf{H}$  为磁场强度, 单位为 G ( $1 \text{ G} = \frac{10^3}{4\pi\text{A}}/\text{m}$ ), 其他各系数的定义与文献 [22] 中的相同, 各系数的数值该文献中也有给出.

取磁场方向为  $Z$  方向, 由于光的方向与磁场方向相同, 这时只能探测  $\Delta m = +1$  和  $\Delta m = -1$  的跃迁. 因此以下只考虑这两种跃迁, 而不考虑  $\Delta m = 0$  的跃迁.  $H_{\text{hfs}}$  中前三项角动量算符只有  $Z$  方向的分量, 因此其对应的哈密顿矩阵元只有对角项不为零, 根据 (17) 式可以很容易算出. 而后四项哈密顿矩阵元的计算与 2.2 节中的计算方法相同. 得到哈密顿矩阵后, 求本征值和本征向量, 即可得到上、下能级分别在对应磁场下的各超精细分裂能级的能量移动和本征波函数, 由每条跃迁谱线上下能级的能量移动即可得到该跃迁谱线的频率移动. 按照 (13) 式的叠加方法, 从非耦合表象基之

间表象得到各超精细能级的位移和能级间的跃迁矩. 我们计算得到的结果和文献 [18] 的结果一致. 受限于光谱实验的分辨, 目前还没有 HD 振转跃迁的测量可以分辨超精细结构. 例如, Hua 等 [19] 测量了 HD 在  $\nu = 2-0$  带 R(1) 线的光谱, 分辨率仅为 800 kHz, 无磁场下完全无法分辨超精细结构. 而有外加磁场时, HD 超精细结构可以分辨开来, 这为分辨超精细结构提供了契机.

在有磁场情况下, 采用非耦合表象更为方便. 从  $N$ ,  $m_N$ ,  $i_{\text{H}}$ ,  $m_{\text{H}}$ ,  $i_{\text{D}}$ ,  $m_{\text{D}}$  这 6 个量子数构成的非耦合表象出发, 按照 Ramsey 和 Lewis [22] 的表示方法, 系统的有效哈密顿量为

间的跃迁矩按照叠加系数叠加即可得到对应超精细跃迁的跃迁矩, 进而得到每条超精细跃迁谱线的相对跃迁强度. 在 100, 300 和 1000 G 的外加磁场下计算得到的结果分别如图 3 上面三部分所示. 结果的具体数值如表 1 所列. 图 3 中频率偏移的零点对应于不考虑超精细分裂结构时的跃迁频率. 相对跃迁强度的值取对应的跃迁电偶极矩的平方. 在加上外加磁场后, 跃迁分为  $\Delta m = +1$  和  $\Delta m = -1$  两支, 分别用红、绿两种颜色标注. 为了显示某一条跃迁在考虑塞曼分裂后随磁场强度的变化, 选出了 3 条线分别用深紫、墨绿、蓝三种颜色的粗线标出, 这 3 条线都由无外加磁场中的紫色线分裂而出.

从图 3 可以看出, 当外加磁场强度较大时, 超精细跃迁谱线明显分为两支, 分别为  $\Delta m = +1$  和  $\Delta m = -1$  的跃迁. 随着外加磁场强度的增大, 各超精细跃迁谱线频率偏移的数值也在增大. 可以看出, 当外加磁场强度达到 1000 G 时, 两支超精细跃迁谱线已经完全分开, 此时分子转动角动量以及原子核自旋角动量之间的相互作用已经远小于外加磁场导致的磁能级的分裂, 此时使用非耦合表象更加直观.

表 1 计算得到的 R(0) 线所有超精细跃迁谱线的频率偏移及其对应的相对线强度

Table 1. Calculated frequency shifts of all hyperfine transition lines in the R(0) line and their corresponding line intensities.

跃迁线	0 G		100 G		300 G		1000 G	
	频率偏移/kHz	相对强度	频率偏移/kHz	相对强度	频率偏移/kHz	相对强度	频率偏移/kHz	相对强度
a→A	-56.3	0.3333	-106.9	0.3333	-208.0	0.3333	-561.9	0.3333
b1→B1	-56.3	0.0000	-100.6	0.1800	-216.4	0.1157	-656.9	0.0197
b1→B2	-1.4	0.2922	-33.3	0.1533	-146.5	0.2176	-516.3	0.3136
b1→B3	53.3	0.0411	323.4	0.0000	940.3	0.0000	3108.3	0.0000
b2→B1	-56.3	0.2000	-461.0	0.0019	-1297.6	0.0003	-4261.1	0.0000
b2→B2	-1.4	0.0164	-393.7	0.0018	-1227.7	0.0001	-4120.5	0.0000
b2→B3	53.3	0.1169	-37.0	0.3297	-141.0	0.3329	-495.9	0.3333
c1→C1	-114.1	0.1439	-165.4	0.1619	-286.0	0.1273	-776.7	0.0315
c1→C2	-56.3	0.0000	-93.4	0.0640	-222.5	0.0372	-699.2	0.0029
c1→C3	-1.4	0.0974	-2.2	0.1070	-129.5	0.1688	-528.6	0.2990
c1→C4	53.3	0.0137	298.6	0.0000	893.3	0.0000	2972.7	0.0000
c1→C5	179.3	0.0783	432.1	0.0004	1032.2	0.0000	3181.2	0.0000
c2→C1	-114.1	0.0196	-525.8	0.0018	-1367.3	0.0004	-4380.9	0.0000
c2→C2	-56.3	0.1000	-453.8	0.0025	-1303.8	0.0002	-4303.5	0.0000
c2→C3	-1.4	0.0219	-362.6	0.0015	-1210.8	0.0003	-4132.8	0.0000
c2→C4	53.3	0.1559	-61.9	0.1248	-188.0	0.0859	-631.6	0.0292
c2→C5	179.3	0.0360	71.7	0.2028	-49.1	0.2465	-423.0	0.3040
d→D1	-114.1	0.0587	-445.7	0.0018	-1309.3	0.0001	-4366.4	0.0000
d→D2	-56.3	0.0333	-353.7	0.0170	-1198.0	0.0018	-4198.3	0.0002
d→D3	-1.4	0.0164	-163.3	0.0232	-321.7	0.0236	-867.0	0.0083
d→D4	53.3	0.1169	-84.8	0.0197	-223.8	0.0063	-690.0	0.0002
d→D5	179.3	0.1079	45.6	0.2716	-73.9	0.3015	-442.1	0.3247
a→C1	-114.1	0.0587	-34.7	0.0616	106.1	0.0884	530.4	0.2835
a→C2	-56.3	0.0333	37.3	0.0446	169.6	0.0865	607.9	0.0249
a→C3	-1.4	0.0164	128.5	0.2139	262.6	0.1567	778.5	0.0248
a→C4	53.3	0.1169	429.2	0.0046	1285.4	0.0006	4279.8	0.0001
a→C5	179.3	0.1079	562.8	0.0086	1424.3	0.0011	4488.3	0.0001
b1→D1	-114.1	0.1439	45.5	0.1473	164.2	0.1950	545.0	0.2888
b1→D2	-56.3	0.0000	137.5	0.1648	275.5	0.1368	713.1	0.0444
b1→D3	-1.4	0.0974	327.9	0.0085	1151.7	0.0003	4044.4	0.0000
b1→D4	53.3	0.0137	406.4	0.0081	1249.6	0.0008	4221.4	0.0001
b1→D5	179.3	0.0783	536.8	0.0045	1399.5	0.0004	4469.3	0.0000
b2→D1	-114.1	0.0196	-314.9	0.0001	-917.1	0.0000	-3059.2	0.0000
b2→D2	-56.3	0.1000	-222.9	0.0021	-805.8	0.0000	-2891.1	0.0000
b2→D3	-1.4	0.0219	-32.5	0.2496	70.4	0.2653	440.2	0.3123
b2→D4	53.3	0.1559	46.0	0.0372	168.4	0.0383	617.2	0.0125
b2→D5	179.3	0.0360	176.4	0.0442	318.3	0.0297	865.2	0.0085
c1→E1	-56.3	0.0000	55.2	0.3291	159.4	0.3329	514.4	0.3333
c1→E2	-1.4	0.2922	375.0	0.0019	1201.0	0.0001	4084.7	0.0000
c1→E3	53.3	0.0411	452.7	0.0023	1297.2	0.0003	4269.7	0.0000
c2→E1	-56.3	0.2000	-305.3	0.0003	-921.9	0.0000	-3089.9	0.0000
c2→E2	-1.4	0.0164	14.6	0.2593	119.7	0.2884	480.5	0.3223
c2→E3	53.3	0.1169	92.3	0.0737	215.9	0.0450	665.5	0.0110
d→F	-56.3	0.3333	-5.8	0.3333	95.3	0.3333	449.3	0.3333

同时,我们也分别在没有外加磁场以及 100, 300, 1000 G 外加磁场的条件下,按照上述的计算方法计算了 HD 分子  $\nu = 2-0$  带中 P(1), R(1) 线的超精细分裂结构及各超精细跃迁谱线的相对线强度.得到的结果分别如图 4 和图 5 所示,频率偏移的零点对应于不考虑超精细分裂结构时的跃迁频率,相对跃迁强度的值取对应的跃迁电偶极矩的平方,不同颜色的标注与图 3 中的意义相同.

将计算得到的超精细跃迁谱线以相对强度为权重做加权平均,可以发现两支超精细跃迁谱线叠加后的光谱中心位置的频率偏移与磁场强度都基本成线性关系,斜率分别为 0.5056 和 -0.5056 kHz/G,如图 6 所示.

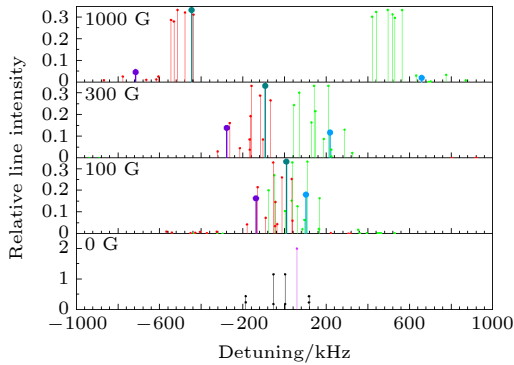


图 4 计算得到的 HD 分子  $\nu = 2-0$  带 P(1) 线的所有超精细跃迁谱线的频率偏移及其对应的相对线强度(有部分弱线在显示范围之外)

Fig. 4. Calculated frequency shifts of all hyperfine transition lines of  $\nu = 2-0$  band P (1) lines of HD molecule and their corresponding relative line intensities (some weak lines are outside the display range).

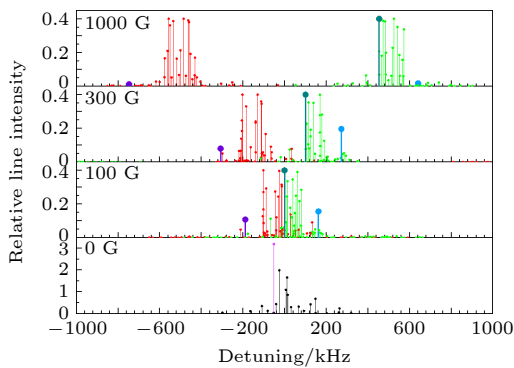


图 5 计算得到的 HD 分子  $\nu = 2-0$  带 R(1) 线的所有超精细跃迁谱线的频率偏移及其对应的相对线强度(有部分弱线在显示范围之外)

Fig. 5. Calculated frequency shifts of all hyperfine transition lines of HD molecule  $\nu = 2-0$  band R (1) line and their corresponding relative line intensities (some weak lines are outside the display range).

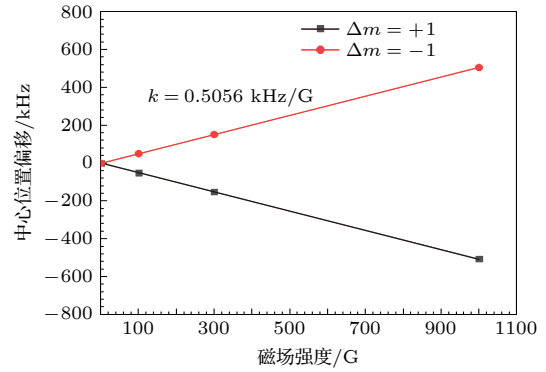


图 6 HD 分子 R(0) ( $\nu = 2-0$ ) 跃迁在轴向磁场下,  $\Delta m = +1$  和  $\Delta m = -1$  两支超精细跃迁谱线光谱中心的频率偏移与磁场强度的关系

Fig. 6. Relationship between the magnetic field intensity and the frequency shift of the spectral center of the  $\Delta m = +1$  and  $\Delta m = -1$  hyperfine transitions of the R(0) ( $\nu = 2-0$ ) line of HD.

#### 4 低温下光谱线型

在低压情况下,每条超精细跃迁谱线的饱和吸收光谱的线宽可以近似认为是渡越时间加宽导致的.可以用公式<sup>[23]</sup>  $\Delta\nu \approx \frac{u}{9.5\omega_0}$  来估算渡越时间展宽的大小,其中  $u = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$ ,为分子的最概然速度.通过估算得到,在 10 K 的温度下,每条超精细跃迁谱线的半高全宽 (FWHM) 约为 99 kHz. 根据文献<sup>[24]</sup>,辐射场和吸收子之间的动量交换产生的 recoil 效应会导致每条超精细跃迁谱线的饱和吸收光谱分裂为两个峰.两个峰的中心位置分别位于未考虑 recoil 效应前该超精细跃迁谱线峰中心的两侧,且偏移量相同,记为  $\delta$ ,  $\delta = \frac{\pi\hbar}{Mc^2}\nu_0^2$ . 对于 HD

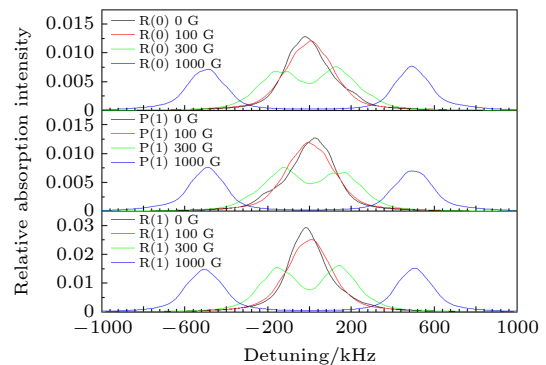


图 7 在 10 K 的低温条件下,分别在不同外加磁场下模拟的 HD 分子 ( $2-0$ ) 带 R(0) 线、P(1) 线、R(1) 线的光谱

Fig. 7. Simulated spectra of R (0), P (1) and R (1) lines in the ( $2-0$ ) band of HD under different magnetic fields at the temperature of 10 K.



分子  $\nu = 2-0$  带的 R(0) 线, recoil 效应产生的偏移量  $\delta$  约为 34 kHz, 即两峰间距约为 68 kHz.

本文在理论上模拟了在 10 K 的低温条件下, 分别在无磁场、100 G 外加磁场、300 G 外加磁场、1000 G 外加磁场下 HD 分子  $\nu = 2-0$  带 R(0), P(1), R(1) 线的光谱. 模拟中只考虑了  $\Delta m = +1$  和  $\Delta m = -1$  的跃迁. 由于 recoil 效应产生的分裂, 每条超精细跃迁谱线都分为间距为  $2\delta$  的两个峰. 每个峰都用 FWHM 为 99 kHz 的洛伦兹线型来模拟, 模拟得到的结果如图 7 所示.

## 5 结 论

为了检验超精细分裂结构对 HD 分子的光谱线型带来的影响, 在无外加磁场的条件下, 分别使用耦合表象和非耦合表象计算了 HD 分子 ( $2-0$ ) 带中 R(0), P(1), R(1) 线的超精细分裂结构及各超精细跃迁谱线的相对线强度. 利用无外加磁场得到的计算结果, 推导出了非耦合表象下各塞曼子能级之间的跃迁矩, 并分别在 100, 300, 1000 G 的外加磁场下, 计算出了 R(0), P(1), R(1) 线的所有超精细跃迁谱线的频率和相对线强度. 模拟了在 10 K 的低温条件下, 在不同磁场下 HD 分子  $\nu = 2-0$  带 R(0), P(1), R(1) 线的饱和吸收光谱. 通过分析在低温下考虑渡越加宽和反冲分裂后叠加的光谱线型, 发现能级中心位置的频率偏移与磁场强度近似成线性关系, 斜率约为 0.5 kHz/G. 我们计划使用光梳锁定的腔衰荡光谱的方法, 在不同外加磁场的条件下, 测量常温下 HD 分子 ( $2-0$ ) 带 R(0), P(1), R(1) 线的饱和吸收光谱, 与理论上模拟得到的结果进行对比, 来检验相关的光谱线型模型.

## 参考文献

- [1] Miller C E, Brown L R, Toth R A, Benner D C, Devi V M 2005 *C. R. Phys.* **6** 876
- [2] Salumbides E J, Dickenson G D, Ivanov T I, Ubachs W 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 043005
- [3] Puchalski M, Komasa J, Czachorowski P, Pachucki K 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 263002
- [4] Korobov V I, Hilico L, Karr J P 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 233001
- [5] Biesheuvel J, Karr J P, Hilico L, Eikema K S E, Ubachs W, Koelemeij J C J 2016 *Nat. Commun.* **7** 10385
- [6] Shelkownikov A, Butcher R J, Chardonnet C, Amy-Klein A 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 150801
- [7] Wang J, Sun Y R, Tao L G, Liu A W, Hua T P, Meng F, Hu S M 2017 *Rev. Sci. Instrum.* **88** 043108
- [8] Tao L G, Liu A W, Pachucki K, Komasa J, Sun Y R, Wang J, Hu S M 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 153001
- [9] Wang J, Sun Y R, Tao L G, Liu A W, Hu S M 2017 *J. Chem. Phys.* **147** 091103
- [10] Tao L G, Hua T P, Sun Y R, Wang J, Liu A W, Hu S M 2018 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **210** 111
- [11] Liu G L, Wang J, Tan Y, Kang P, Bi Z, Liu A W, Hu S M 2019 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **229** 17
- [12] Hua T P, Sun Y R, Wang J, Hu C L, Tao L G, Liu A W, Hu S M 2019 *Chin. J. Chem. Phys.* **32** 107
- [13] Cozijn F M J, Dupre P, Salumbides E J, Eikema K S E, Ubachs W 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 153002
- [14] Diouf M L, Cozijn F M J, Darquié B, Salumbides E J, Ubachs W 2019 *Opt. Lett.* **44** 4733
- [15] Hua T P, Sun Y R, Hu S M 2020 *Opt. Lett.* **45** 4863
- [16] Quinn W E, Baker J M, LaTourrette J T, Ramsey N F 1958 *Phys. Rev.* **112** 1929
- [17] Dupre P 2020 *Phys. Rev. A* **101** 022504
- [18] Komasa J, Puchalski M, Pachucki K 2020 *Phys. Rev. A* **102** 012814
- [19] Puchalski M, Komasa J, Pachucki K 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 253001
- [20] Breit G 1929 *Phys. Rev.* **34** 553
- [21] Bowater I C, Brown J M, Carrington A 1973 *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **333** 265
- [22] Ramsey N F, Lewis H R 1957 *Phys. Rev.* **108** 1246
- [23] Borde C, Hall J L, Kuzasz C V, Hummer D G 1976 *Phys. Rev. A* **14** 236
- [24] Hall J L, Borde C J, Uehara K 1976 *Phys. Rev. Lett.* **37** 1339

# Hyperfine structure of ro-vibrational transition of HD in magnetic field\*

Tang Jia-Dong<sup>1)</sup> Liu Qian-Hao<sup>1)</sup> Cheng Cun-Feng<sup>1)2)</sup> Hu Shui-Ming<sup>1)2)†</sup>

1) (*Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

2) (*CAS Center for Excellence in Quantum Information and Quantum Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

( Received 16 March 2021; revised manuscript received 15 April 2021 )

## Abstract

The precise measurement of the infrared transition of hydrogen-deuterium (HD) molecule is used to test quantum electrodynamics and determine the proton-to-electron mass ratio. The saturated absorption spectrum of the R(1) line in the first overtone (2–0) band of HD molecule has been measured by the comb locked cavity ring-down spectroscopy (CRDS) method in Hefei [Tao L G, et al. 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 153001], and also by the noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectroscopy (NICE-OHMS) method in Amsterdam [Cozijn F M J, et al. 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 153002]. However, there is a significant difference between the line center positions obtained in these two studies. Later the discrepancy was found to be due to unexpected asymmetry in the line shape of the saturated absorption spectrum of the HD molecule. A possible reason is the superposition of multiple hyperfine splitting peaks in the saturated spectrum. However, this model strongly depends on the population transfer caused by intermolecular collisions, which is a lack of experimental and theoretical support. In this paper, the hyperfine structures of the ro-vibrational transition of HD are calculated in the coupled and uncoupled representations. The hyperfine structures of the R(0), P(1) and R(1) lines in the (2–0) band of HD molecule under different external magnetic fields are calculated. The corresponding spectral structures at a temperature of 10 K are simulated. The results show that the transition structure of HD molecule changes significantly with the externally applied magnetic field. The frequency shift of each hyperfine transition line also increases with the intensity of external magnetic field increasing. When the intensity of the external magnetic field is sufficiently high, the hyperfine lines are clearly divided into two branches, and they can be completely separated from each other. Because the dynamic effect of intermolecular collision and the energy level population transfer are very sensitive to the energy level structure, the comparison between experiment and theory will help us to analyze the mechanism of the observed special profiles. It will allow us to obtain accurate frequencies of these transitions, which can be used for testing the fundamental physics.

**Keywords:** HD, hyperfine structure, Zeeman effect, ro-vibrational transition

**PACS:** 03.65.Aa, 33.15.Pw, 33.70.–w

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210512

\* Project supported by the Strategic Priority Research Program (B) of Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB21020100) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21688102).

† Corresponding author. E-mail: [smhu@ustc.edu.cn](mailto:smhu@ustc.edu.cn)